

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005928

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-097112  
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 7 1 1 2

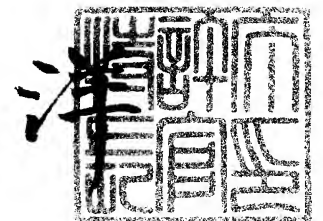
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 9 7 1 1 2  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 大 見 忠 弘  
東京エレクトロン株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	M-1318
【提出日】	平成16年 3月29日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C23C 14/12
【発明者】	
【住所又は居所】	宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
【氏名】	大見 忠弘
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内
【氏名】	松岡 孝明
【特許出願人】	
【識別番号】	000205041
【氏名又は名称】	大見 忠弘
【特許出願人】	
【識別番号】	000219967
【氏名又は名称】	東京エレクトロン株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100071272
【弁理士】	
【氏名又は名称】	後藤 洋介
【選任した代理人】	
【識別番号】	100077838
【弁理士】	
【氏名又は名称】	池田 憲保
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	012416
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0303948

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基板上に所定材料の膜を堆積させる成膜装置において、減圧容器と、該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、前記減圧容器内に設置され前記所定材料の膜を形成するための原料を保持する第 1 の保持手段と、前記減圧容器内に設置され前記基板を保持する第 2 の保持手段と、前記減圧容器内に設置され前記原料を気化させる気化手段と、前記減圧容器内に設置され気化された前記原料を前記基板の表面まで輸送するようにガスを供給する輸送ガス供給手段とを含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の成膜装置において、前記気化手段は前記原料が気化する温度以上の第 1 の温度に前記原料を加熱する手段を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記原料が気化する温度を超える第 2 の温度に加熱されることを特徴とする成膜装置。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の成膜装置において、前記基板の温度を前記原料が気化する温度より低い第 3 の温度に維持する手段をさらに含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記第 1 の温度および前記第 2 の温度は気化した前記原料が分解する温度よりも低いことを特徴とする成膜装置。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記第 2 の温度は前記第 1 の温度よりも高いことを特徴とする成膜装置。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記第 2 の温度は前記第 1 の温度よりも 20℃以上高いことを特徴とする成膜装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記第 3 の温度は前記原料が気化する温度以下であることを特徴とする成膜装置。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記所定材料は有機 EL 材料であり、前記第 3 の温度は 100℃未満であることを特徴とする成膜装置。

【請求項 9】

請求項 2 乃至 8 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記所定部分は前記気化した原料が接触する部分であって、前記基板および前記第 2 の保持手段を除く部分であることを特徴とする成膜装置。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記第 1 の保持手段は、前記所定材料または前記所定材料の前駆体を保持する耐熱容器であることを特徴とする成膜装置。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記輸送ガス供給手段は、前記第 1 の保持手段を内部に収容するガス容器と該ガス容器内に前記ガスを導入する手段とを含み、さらに前記ガス容器は前記ガスの出口を構成する部分に前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を含み、前記ガスは前記ガス放出部を流通して前記気化された原料を前記基板の表面まで輸送することを特徴とする成膜装置。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の成膜装置において、前記所定部分は前記ガス容器を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記輸送ガス供給手段は、成膜実行時に前記ガスを供給し成膜非実行時に前記ガスの供給を停止する手段を含むこと

を特徴とする成膜装置。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記気化手段は、成膜実行時に前記原料を気化させ成膜非実行時に前記原料の気化を停止する手段を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 15】

請求項 2 乃至 14 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記加熱する手段は、成膜実行時に前記原料を前記第 1 の温度に加熱し成膜非実行時に前記原料が気化する温度未満の第 4 の温度に前記原料を加熱する手段を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の成膜装置において、前記第 1 の温度と前記第 4 の温度との差を 70℃乃至 150℃としたことを特徴とする成膜装置。

【請求項 17】

請求項 1 乃至 16 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記減圧手段は、成膜実行時に前記減圧容器内を 10mTorr 乃至 0.1mTorr の圧力に維持し成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内を 1Torr 以上の圧力で減圧維持する手段を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 18】

請求項 1 乃至 17 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記減圧手段は、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とする手段を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 19】

請求項 1 乃至 18 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記ガスがキセノンガスであることを特徴とする成膜装置。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 18 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記ガスが不活性ガスを主成分とすることを特徴とする成膜装置。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の成膜装置において、前記不活性ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、Ne および He の内の少なくとも一つを含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 22】

請求項 2 乃至 21 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記輸送ガス供給手段が前記ガスの温度を、少なくとも前記気化された原料を輸送する前の段階で、前記第 1 の温度と同等または前記第 1 の温度以上の温度に設定する手段を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項 23】

請求項 11 乃至 22 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記ガス容器が放出ガスの少ない材料により構成されていることを特徴とする成膜装置。

【請求項 24】

請求項 11 乃至 23 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記ガス容器が触媒効果の少ない材料により構成されていることを特徴とする成膜装置。

【請求項 25】

請求 9 乃至 24 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記所定材料が有機EL素子材料であることを特徴とする成膜装置。

【請求項 26】

請求項 1 乃至 25 のうちの一つに記載の成膜装置において、前記減圧手段はターボ分子ポンプと荒引ポンプとを含み、該ターボ分子ポンプと該荒引ポンプの間には不活性ガス供給手段が設けられていることを特徴とする成膜装置。

【請求項 27】

減圧容器と、該減圧容器に接続された１次ポンプと、該１次ポンプの排気側に接続された２次ポンプと、該減圧容器にガスケットを介して接続された被処理物導入扉とを有する減圧処理装置において、少なくとも該ガスケットは有機物放出の少ない材料で構成されていることを特徴とする成膜装置。

【請求項２８】

請求項２７に記載の成膜装置において、前記ガスケットは有機物を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項２９】

請求項２８に記載の成膜装置において、前記ガスケットは８０℃以上の水に接触させる工程を経ていることを特徴とする成膜装置。

【請求項３０】

請求項２８または２９に記載の成膜装置において、前記有機物の主成分はパーフロロエラストマーであることを特徴とする成膜装置。

【請求項３１】

減圧容器と、減圧容器に接続された１次ポンプと、該１次ポンプの排気側に接続された２次ポンプと、該減圧容器に接続された被処理物導入扉と、減圧容器の気密を保つ複数のガスケットを有する成膜装置において、着脱頻度の少ない部位の気密を保つガスケットは金属であることを特徴とする成膜装置。

【請求項３２】

請求項３１に記載の成膜装置において、着脱頻度の多い部位の気密を保つガスケットは有機物を含むことを特徴とする成膜装置。

【請求項３３】

請求項３２に記載の成膜装置において、前記有機物を含むガスケットは８０℃以上の水に接触させる工程を経ていることを特徴とする成膜装置。

【請求項３４】

請求項３２または３３に記載の成膜装置において、前記有機物の主成分はパーフロロエラストマーであることを特徴とする成膜装置。

【請求項３５】

減圧容器と、該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、該減圧容器内または減圧容器外にあって該減圧容器に直接または間接に接続された、成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段と、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置手段とを少なくとも有する成膜装置において、成膜材料供給手段は成膜材料もしくは成膜材料前駆体を気化させる気化手段を少なくとも有しており、該気化手段は放出ガスの少ない材料により構成されていることを特徴とする成膜装置。

【請求項３６】

減圧容器と該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、該減圧容器内または減圧容器外にあって該減圧容器に直接または間接に接続された、成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段と、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置手段とを少なくとも有する成膜装置において、成膜材料供給手段は成膜材料もしくは成膜材料前駆体を気化させる気化手段を少なくとも有しており、該気化手段は触媒効果の少ない材料により構成されていることを特徴とする成膜装置。

【請求項３７】

基板搬送装置が接続された成膜装置であって、該基板搬送装置内空間には露点温度が－８０℃以下の空気が供給されていることを特徴とする成膜装置。

【請求項３８】

請求項１から３７のいずれかに記載の成膜装置において、減圧容器の成膜時の圧力と非成膜時の圧力とはそれぞれ分子流圧力領域と、中間流圧力領域または粘性流圧力領域とであることを特徴とする成膜装置。

【請求項３９】

請求項１から３８のいずれかに記載された成膜装置を用いて形成された有機ＥＬ層を有す

る有機EL装置。

【請求項 4 0】

請求項 1 から 3 8 のいずれかに記載された成膜装置を用いて成膜された所定材料の層を有する電子機器。

【請求項 4 1】

減圧容器内で基板上に所定材料の膜を堆積させる成膜方法において、前記所定材料の膜を形成するための原料を気化させる工程と、気化した前記原料を前記基板の表面までガスで輸送する工程とを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 2】

請求項 4 1 に記載の成膜方法において、前記気化工程は前記原料が気化する温度以上の第 1 の温度に前記原料を加熱する工程を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記原料が気化する温度を超える第 2 の温度に加熱されることを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 3】

請求項 4 1 または 4 2 に記載の成膜方法において、前記基板の温度を前記原料が気化する温度より低い第 3 の温度に維持することを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 4】

請求項 4 1 乃至 4 3 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記第 1 の温度および前記第 2 の温度は気化した前記原料が分解する温度よりも低いことを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 5】

請求項 4 2 乃至 4 4 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記第 2 の温度は前記第 1 の温度よりも高いことを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 6】

請求項 4 2 乃至 4 5 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記第 2 の温度は前記第 1 の温度よりも 2 0 ℃ 以上高いことを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 7】

請求項 4 3 乃至 4 6 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記第 3 の温度は前記原料が気化する温度以下であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 8】

請求項 4 3 乃至 4 7 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記所定材料は有機 E L 材料であり、前記第 3 の温度は 1 0 0 ℃ 未満であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 4 9】

請求項 4 2 乃至 4 8 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記所定部分は前記気化した原料が接触する部分であって、前記基板を除く部分であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 5 0】

請求項 4 1 乃至 4 9 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記原料は、前記所定材料または前記所定材料の前駆体であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 5 1】

請求項 4 1 乃至 5 0 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記原料を耐熱容器に載置して該耐熱容器をガス容器内に収容し、該ガス容器内に前記ガスを導入し、さらに前記ガス容器の出口を構成する部分に前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を設けて、前記ガスを前記気化された原料を輸送しつつ前記ガス放出部を経由して前記基板の表面にまで達せしめることを特徴とする成膜方法。

【請求項 5 2】

請求項 5 1 に記載の成膜方法において、前記ガス容器を前記第 2 の温度に加熱することを特徴とする成膜方法。

【請求項 5 3】

請求項 4 1 乃至 5 2 のうちの一つに記載の成膜方法において、成膜実行時に前記ガスを供給し成膜非実行時に前記ガスの供給を停止することを特徴とする成膜方法。

【請求項 5 4】

請求項 4 1 乃至 5 3 のうちの一つに記載の成膜方法において、成膜実行時に前記原料を

気化させ成膜非実行時に前記原料の気化を停止することを特徴とする成膜方法。

【請求項 55】

請求項 42 乃至 54 のうちの一つに記載の成膜方法において、成膜実行時に前記原料を前記第 1 の温度に加熱し成膜非実行時に前記原料が気化する温度未満の第 4 の温度に前記原料を加熱することを特徴とする成膜方法。

【請求項 56】

請求項 55 に記載の成膜方法において、前記第 1 の温度と前記第 4 の温度との差を 70℃乃至 150℃としたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 57】

請求項 41 乃至 56 のうちの一つに記載の成膜方法において、成膜実行時に前記減圧容器内を 10mTorr 乃至 0.1mTorr の圧力に維持し成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内を 1Torr 以上の圧力で減圧維持することを特徴とする成膜方法。

【請求項 58】

請求項 41 乃至 57 のうちの一つに記載の成膜方法において、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とすることを特徴とする成膜方法。

【請求項 59】

請求項 41 乃至 58 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記ガスがキセノンガスであることを特徴とする成膜方法。

【請求項 60】

請求項 41 乃至 58 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記ガスが不活性ガスを主成分とすることを特徴とする成膜方法。

【請求項 61】

請求項 60 に記載の成膜方法において、前記不活性ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、Ne および He の内の少なくとも一つを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項 62】

請求項 42 乃至 61 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記ガスの温度を、少なくとも前記気化された原料を輸送する前の段階で、前記第 1 の温度と同等または前記第 1 の温度以上の温度に設定することを特徴とする成膜方法。

【請求項 63】

請求項 51 乃至 62 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記ガス容器が放出ガスの少ない材料または触媒効果の少ない材料の少なくとも一方により構成されていることを特徴とする成膜方法。

【請求項 64】

請求項 49 乃至 63 のうちの一つに記載の成膜方法において、前記所定材料が有機 EL 素子材料であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 65】

請求項 41 乃至 64 のうちの一つに記載の成膜方法を用いて有機 EL 素子材料を成膜する工程を含むことを特徴とする有機 EL 装置の製造方法。

【請求項 66】

請求項 41 乃至 64 のうちの一つに記載の成膜方法を用いて所定材料の層を成膜する工程を含むことを特徴とする電子装置の製造方法。

【請求項 67】

請求項 41 乃至 64 のうちの一つの成膜方法を用いて形成された有機 EL 層を有する有機 EL 装置。

【請求項 68】

請求項 41 乃至 64 のうちの一つの成膜方法を用いて成膜された所定材料の層を有する電子装置。



【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜装置および成膜方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、所定材料の層を成膜するための成膜装置および成膜方法に関し、特に、所定材料の原料を気化させて所定材料層を成膜する成膜装置および成膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

所定材料の原料を気化させて所定材料層を成膜する方法は、半導体装置やフラットパネルディスプレイ装置、その他の電子装置の製造において広く用いられている。このような電子装置の一例として、以下では有機EL表示装置に例をとって説明する。輝度が十分に明るくかつ寿命が数万時間以上となる有機EL表示装置は、自発光型素子である有機EL素子を用いており、バックライトなどの周辺部品が少ないため薄く構成でき、平面表示装置として理想的である。このような有機EL表示装置を構成する有機EL素子には表示装置としての特性から、大型の画面でありながら、素子寿命が長寿命であること、画面内での発光輝度や素子寿命にばらつきがなく、またダークスポットなどに代表される欠陥が無いことなどが要求されている。その要求を満たすには有機EL層の成膜がきわめて重要である。

【0003】

大型の基板において、有機EL層を均一に成膜するための成膜装置としては、特許文献1に記載の装置などが用いられている。特許文献1の成膜装置は、装置内に設置されたインジェクタ内部の配管構成をツリー状に最適配置することにより、大型基板における膜厚の均一性を確保しようとしたものである。

【0004】

現状の有機EL層は $10^{-6}$ Torr $\sim 10^{-7}$ Torr以下の真空蒸着装置で形成されている。発明者らの実験により、現状の有機EL真空蒸着装置において、有機EL層が有機EL層形成工程で大量の有機的汚染を受けて有機EL発光ダイオード(OLED)の輝度並びに寿命が大幅に低減していることが明らかになった。図1に実験に使用した緑色発光OLEDの断面構造を示す。101は0.3 $\sim$ 1.0mm厚さのガラス基板、102は100 $\sim$ 150mm厚さのITO透明電極(仕事関数 $-4.80$ eV)、103は厚さ5 $\sim$ 10mmのV(バナジウム)を数パーセント程度に添加することにより仕事関数を $-5.2$ eV程度に制御したITO層、104は厚さ40nm程度のホール輸送層(NPD)、105は厚さ40nm程度の発光層( $Alq_3$ )、106は、同じく厚さ40nm程度の電子注入用カソード電極(MgAg:仕事関数 $-3.7$ eV)、106は厚さ100nm程度の金属電極(Ag)、108は大気中からの水分等の浸入を防ぐ3 $\sim$ 5 $\mu$ m厚さのSiO<sub>2</sub>保護膜である。光はガラス基板101側に取り出される。発光波長は520nm程度である。102、103のITO透明電極は、250 $^{\circ}$ C程度の温度でスパッタ成膜した後、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中300 $^{\circ}$ Cのアニール処理を行っている。104、105のNPD、 $Alq_3$ 有機EL膜は $1 \times 10^{-7}$ Torr程度の真空中で蒸着により形成されている。

【0005】

ロードロックチャンバを備えた形状の連続真空蒸着装置において(ロードロックチャンバも $1 \times 10^{-7}$ Torr程度の真空とする)、ガラス基板を搬送後、ただちにNPD層、 $Alq_3$ 層、MgAg電極層を成膜した結果が、図2の黒丸のグラフであり、それぞれの層を成膜する際に30分間、 $1 \times 10^{-7}$ Torr程度の雰囲気中に基板を据置した時の結果が図2の黒三角のグラフである。電流値は15mA/cm<sup>2</sup>である。各層成膜時に30分間 $1 \times 10^{-7}$ Torr程度の雰囲気に曝したサンプルの輝度は1/3程度に変化し、輝度が半分に劣化する寿命は1/3以下に減少してしまった。

【0006】

本発明の発明者等は、上述の寿命劣化に対して鋭意検討を重ねた結果、真空状態は、汚染源となる有機物成分の分圧が高くなり、同時に有機物分子の平均自由行程が圧倒的に長くなるために、基板表面の有機物汚染が極めて多くなり、これらが有機EL素子の寿命を低下させていることを見出した。

【0007】

さらに、画面内の発光輝度や素子寿命のばらつきを低減するためには、有機EL素子成膜時の膜質や膜厚の均一性が極めて重要であることが突き止められた。有機EL薄膜を均一に堆積するための成膜装置としては特許文献1に記載される装置が例示される。しかしながら、このような構成の装置において成膜された有機EL素子の膜厚が均一でありながらもダークスポットや、素子寿命のばらつきが発生している。

【0008】

さらに、特許文献1に記載のインジェクタによれば、インジェクタの材料や温度についての開示が無く、条件によってはインジェクタ内部に有機EL材料が堆積してしまったり、インジェクタ内部で有機EL材料が分解してしまい、分解物が基板に堆積し有機EL素子として機能しないといった問題を生じている。

【0009】

【特許文献1】特開2004-79904号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来の成膜方法は、基本的には蒸発皿から原料を気化させて方向付けなしに（即ち、無指向性で）基板に付着させているので、成膜に時間がかかり、しかも、均一な膜が作り難いという問題がある。近年の産業上の特徴の一つである大面積化した基板への成膜ではこの問題は一層深刻である。たとえば、400mm×500mmのサイズのガラス基板上に一色の有機EL層（ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子注入層等から成るので何層もの有機物の成膜を必要とする）を形成するのに約4分必要であり、3色の有機EL層形成を完了するには搬送やマスク交換の時間等も含めて約20分も要し、コストの増大を招いていた。

【0011】

また、従来の成膜方法は、気化した原料が方向付けなしに飛散するので基板以外の部分にも被着してしまい、無駄が多いという問題がある。また蒸発皿の加熱を止めても、しばらくは気化が続くので非成膜時に原料の無駄が生じるという問題もある。例えば、有機ELの成膜原料は高価であるのでこれらの問題は一層深刻である。

【0012】

したがって、本発明の目的は、気化した原料を基板へ向けて方向付けすることで成膜速度を上げ、均一な成膜を可能にする成膜装置および成膜方法を提供することにある。

【0013】

本発明の他の目的は、原料の無駄を省いた経済性の高い成膜装置および成膜方法を提供することにある。

【0014】

本発明の他の目的は、大面積の基板への成膜を高速かつ高経済性で行うことの出来る成膜装置および成膜方法を提供することにある。

【0015】

本発明の更に他の目的は、有機物汚染の抑制された成膜装置および成膜方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明によれば、基板上に所定材料の膜を堆積させる成膜装置において、減圧容器と、該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、前記減圧容器内に設置され前記所定材料の膜を形成するための原料を保持する第1の保持手段と、前記減圧容器内に設置され前記基板を保持する第2の保持手段と、前記減圧容器内に設置され前記原料を気化させる気化手段と、前記減圧容器内に設置され気化された前記原料を前記基板の表面まで輸送するようにガスを供給する輸送ガス供給手段とを含むことを特徴とする成膜装置が得られる。上記の装置において、前記気化手段は前記原料が気化する温度以上の第1の温度に前記原料を加熱する手段を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記原料が気化する温度を

超える第2の温度に加熱されることが好ましい。

#### 【0017】

また本発明では、上記の成膜装置において、前記基板の温度を前記原料が気化する温度より低い第3の温度に維持する手段をさらに含むことを特徴とする成膜装置、前記第1の温度および前記第2の温度は気化した前記原料が分解する温度よりも低いことを特徴とする成膜装置、前記第2の温度は前記第1の温度よりも高いことを特徴とする成膜装置が得られる。前記第2の温度は前記第1の温度よりも20℃以上高いのが好ましい。また上記の成膜装置において、前記第3の温度は前記原料が気化する温度以下であること、前記所定材料は有機EL材料であり、前記第3の温度は100℃未満であること、前記所定部分は前記気化した原料が接触する部分であって、前記基板および前記第2の保持手段を除く部分であること、がそれぞれ好ましい。

#### 【0018】

本発明では、上記の成膜装置において、前記第1の保持手段は、前記所定材料または前記所定材料の前駆体を保持する耐熱容器であることを特徴とする成膜装置、前記輸送ガス供給手段は、前記第1の保持手段を内部に収容するガス容器と該ガス容器内に前記ガスを導入する手段とを含み、さらに前記ガス容器は前記ガスの出口を構成する部分に前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を含み、前記ガスは前記ガス放出部を流通して前記気化された原料を前記基板の表面まで輸送することを特徴とする成膜装置が得られる。この場合、前記所定部分は前記ガス容器を含む。前記輸送ガス供給手段は、成膜実行時に前記ガスを供給し成膜非実行時に前記ガスの供給を停止する手段を含むこと、前記気化手段は、成膜実行時に前記原料を気化させ成膜非実行時に前記原料の気化を停止する手段を含むこと、前記加熱する手段は、成膜実行時に前記原料を前記第1の温度に加熱し成膜非実行時に前記原料が気化する温度未満の第4の温度に前記原料を加熱する手段を含むこと、がそれぞれ本発明の他の特徴であり、前記第1の温度と前記第4の温度との差を70℃乃至150℃とするのが好ましい。前記減圧手段は、成膜実行時に前記減圧容器内を10mTorr乃至0.1mTorrの圧力に維持し成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内を1Torr以上の圧力で減圧維持する手段を含むこと、前記減圧手段は、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とする手段を含むことが好ましい。

#### 【0019】

本発明では、上記の成膜装置において、前記ガスがキセノンガスであることが好ましい。あるいは、前記ガスが不活性ガスを主成分とすること、前記不活性ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、NeおよびHeの内の少なくとも一つを含むことが好ましく、前記輸送ガス供給手段が前記ガスの温度を、少なくとも前記気化された原料を輸送する前の段階で、前記第1の温度と同等または前記第1の温度以上の温度に設定する手段を含むことが好ましい。前記ガス容器が放出ガスの少ない材料により構成されていること、前記ガス容器が触媒効果の少ない材料により構成されていることがよい。

#### 【0020】

前記所定材料もしくはその前駆体は有機EL素子材料が好適に例示され、特に限定されないが、たとえば1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)シクロヘキサン、ガルバゾールおよびその誘導体、トリフェニルアミンおよびその誘導体、ドーパントを含有したキリリノールアルミニウム錯体、DPViピフェニル、シロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、さらに赤、青、緑の発光を行う有機EL用材料などを使用できる。

#### 【0021】

本発明の成膜装置において、前記減圧手段は、ターボ分子ポンプと荒引ポンプとから構成され、該ターボ分子ポンプと該荒引ポンプの間には不活性ガス供給手段がもうけられていることが排気ガスの処理室への逆拡散を抑制する点から好ましい。前記不活性ガスとしては、前記輸送ガス成分を少なくとも含んでいることが好ましく、同一のガスであることが更に好ましい。

#### 【0022】

本発明の成膜装置に使用されるガスケットは有機物放出の少ない材料で構成されていることが好ましく、放出ガスの少ない有機物製ガスケットや80℃以上の水に接触させる工程を経て洗浄を行った有機物製ガスケット、金属製ガスケットなどが例示される。放出ガスの少ない有機物製ガスケットとしては、パーフロロエラストマーを主成分とするガスケットが好ましい。有機物製ガスケットは、基板導入時の扉や成膜材料供給部など比較的着脱頻度の高い部位の気密を保つことに好適であり、金属製のガスケットは、着脱頻度の低い部位の気密を保つことに好適である。

#### 【0023】

さらに、本発明の成膜装置は、減圧容器と該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、該減圧容器内または減圧容器外にあって該減圧容器に直接または間接に接続された、成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段と、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置手段とを少なくとも有する成膜装置において、成膜材料供給手段は坩堝などの成膜材料もしくは成膜材料前駆体を気化させる気化手段を少なくとも有しており、該気化手段は放出ガスの少ない材料により構成されていることを特徴とする。

#### 【0024】

さらに、本発明の成膜装置は、減圧容器と該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、該減圧容器内または減圧容器外にあって該減圧容器に直接または間接に接続された、成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段と、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置手段とを少なくとも有する成膜装置において、成膜材料供給手段は坩堝などの成膜材料もしくは成膜材料前駆体を気化させる気化手段を少なくとも有しており、該気化手段は触媒効果の少ない材料により構成されていることを特徴とする。

#### 【0025】

さらに本発明の成膜装置は、基板搬送装置が接続された成膜装置であって、該基板搬送装置内空間には露点温度が-80℃以下の空気が供給されていることを特徴とする。これにより基板吸着水分量が低減でき成膜環境の汚染を抑制できる。

#### 【0026】

さらに本発明の成膜装置は、減圧容器の成膜時の圧力と非成膜時の圧力はそれぞれ分子流圧力領域と、中間流圧力領域あるいは粘性流圧力領域であることを特徴とする。

#### 【0027】

本発明における放出ガスが少ない材料とは、対象材料の成膜材料気化温度における発生ガス量と、対象材料と同形状で電界研磨表面を有するSUS-316L材の該温度における発生ガス量を比較した際に、前者の発生ガス量が後者の発生ガス量と等しい又は少ない状態、あるいは該対象材料を用いて成膜装置構成部品を形成し成膜装置内に設置した際の発生ガスが示す分圧が、成膜圧力の1/10以下である状態を指し、どちらかに適合する材料が好ましく、両者に適合する材料がより好ましい。

#### 【0028】

本発明における触媒効果の少ない材料とは、対象材料を成膜材料もしくは成膜材料前駆体に接触させ昇温した際に計測される該成膜材料もしくは成膜材料前駆体分解温度と、該対象材料と、同形状で電界研磨表面を有するSUS-316L材を成膜材料もしくは成膜材料前駆体に接触させ昇温した際に計測される該成膜材料もしくは成膜材料前駆体分解温度とを比較し、前者の材料分解温度が後者の材料分解温度と等しい又は高い状態、あるいは該成膜材料もしくは成膜材料前駆体が単独で示す分解開始温度に対し該対象材料を該成膜材料もしくは該成膜材料前駆体に接触させた際に示す分解開始温度とを比較した際に前者の温度に対して後者の温度の差が20℃以下である状態を指し、どちらかに適合する材料が好ましく、両者に適合する材料がより好ましい。

#### 【0029】

本発明の別の態様においては、減圧容器内で基板上に所定材料の膜を堆積させる成膜方

法において、前記所定材料の膜を形成するための原料を気化させる工程と、気化した前記原料を前記基板の表面までガスで輸送する工程とを含むことを特徴とする成膜方法が得られる。上記の成膜方法において、前記気化工程は前記原料が気化する温度以上の第1の温度に前記原料を加熱する工程を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記原料が気化する温度を超える第2の温度に加熱されることを特徴とする。前記基板の温度が前記原料が気化する温度より低い第3の温度に維持することを特徴とする。前記第1の温度および前記第2の温度は気化した前記原料が分解する温度よりも低いこと、前記第2の温度は前記第1の温度よりも高いこと、前記第2の温度は前記第1の温度よりも20℃以上高いこと、前記第3の温度は前記原料が気化する温度以下であること、前記所定材料は有機EL材料であり、前記第3の温度は100℃未満であること、前記所定部分は前記気化した原料が接触する部分であって、前記基板を除く部分であること、前記原料は、前記所定材料または前記所定材料の前駆体であること、もそれぞれ本発明の他の特徴である。

#### 【0030】

本発明では、前記原料を耐熱容器に載置して該耐熱容器をガス容器内に収容し、該ガス容器内に前記ガスを導入し、さらに前記ガス容器の出口を構成する部分に前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を設けて、前記ガスを前記気化された原料を輸送しつつ前記ガス放出部を経由して前記基板の表面にまで達せしめることを特徴とする成膜方法も得られる。前記ガス容器を前記第2の温度に加熱すること、成膜実行時に前記ガスを供給し成膜非実行時に前記ガスの供給を停止すること、成膜実行時に前記原料を気化させ成膜非実行時に前記原料の気化を停止すること、成膜実行時に前記原料を前記第1の温度に加熱し成膜非実行時に前記原料が気化する温度未満の第4の温度に前記原料を加熱すること、前記第1の温度と前記第4の温度との差を70℃乃至150℃としたこと、成膜実行時に前記減圧容器内を10mTorr乃至0.1mTorrの圧力に維持し成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内を1Torr以上の圧力で減圧維持すること、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とすることも本発明の特徴である。上記の成膜方法において、前記ガスがキセノンガスであること、前記ガスが不活性ガスを主成分とすること、前記不活性ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、NeおよびHeの内の少なくとも一つを含むこと、前記ガスの温度を、少なくとも前記気化された原料を輸送する前の段階で、前記第1の温度と同等または前記第1の温度以上の温度に設定すること、がそれぞれ好ましい。

#### 【0031】

本発明によれば、上記の成膜装置または成膜方法を用いて、有機EL素子材料を成膜する工程を含むことを特徴とする有機EL装置の製造方法、所定材料の層を成膜する工程を含むことを特徴とする電子装置の製造方法が得られる。また、上記の成膜方法を用いて形成された有機EL層を有する有機EL装置、上記の成膜方法を用いて成膜された所定材料の層を有する電子装置も得られる。

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

本発明によれば、蒸発した成膜材料が輸送ガスの流れによって基板表面に到達するため、ガスの流れによって成膜条件を制御することができ均一な薄膜を大面積の基板に堆積することができる。すなわち気化した原料を基板へ向けて方向付けすることで成膜速度を上げ、均一な成膜が可能になる。たとえば、400mm×500mmのサイズのガラス基板上に3色の有機EL層を形成するのに約1～2分で充分であり、従来の10分の1以下に成膜時間を短縮できる。また、気化した原料を基板へ向けて方向付けすること、さらに基板以外の部分を気化温度以上に高めて気化原料の不要な付着を防ぐこと、あるいはキセノンという重いガスを輸送に使うことによって原料の流れを一定方向に定在させられることで、高価な原料を基板だけに選択的に被着させることができ、原料の無駄を省いた経済性の高い成膜を可能にしている。さらに蒸発した成膜材料を輸送ガスの流れに搬送する方法によっているため、非成膜時にはガスの流れを止めれば原料の放出を止めることが可能と

なり、原料の無駄が生じることを防ぐことができる。

### 【0033】

本発明の成膜装置は、成膜材料の特性に悪影響を与える有機物汚染物質・材料分解解離物の発生を徹底的に排除したため、高品質な薄膜を堆積することができる。本発明の成膜装置を有機EL素子の形成に利用することで輝度の高く、寿命の長い高品質な有機EL表示装置を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

### 【0034】

以下、本発明の発明者等により明らかにされた事項について述べる。

### 【0035】

#### <大気からの汚染>

図3に、代表的ガスであるAr（質量数40）、Kr（質量数80）、Xe（質量数131）の平均自由行程のガス圧力依存性を示す。平均自由行程は圧力に逆比例して長くなり、ガス原子・分子が重くなったり、衝突断面積が大きくなると短くなる。 $1 \times 10^{-7}$ Torrでは通常、平均自由行程は数100mに達する。クリーンルームの空気に基板表面を曝すと大量の有機物が吸着することは既に周知である。

### 【0036】

#### <減圧下での汚染の状況>

図4に、室温Tでクリーンルームに熱酸化膜（ $\text{SiO}_2$ ）付のシリコン基板を曝したとき1mTorr以下に減圧された基板搬送チャンバ内に曝した時の基板表面への有機物吸着の時間依存性を示す。基板表面に吸着した有機物は、加熱脱離ガスクロマトグラフ／マススペクトル法により計測した。有機物吸着量は直鎖型ハイドロカーボンのヘキサデカン（ $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ ：分子量226）に換算して示している。きれいな雰囲気だと考えられてきた真空減圧下の方が圧倒的に有機物の吸着量が多いことを図4は示している。こうした有機物の起源は、チャンバ内が大気に曝された時に大気中からチャンバ内表面に吸着する成分、基板搬送等のための機械的しゅう動部に塗布されるグリース類の蒸発、真空減圧の気圧を保つためのプラスチック製Oリングからの蒸発、及び真空減圧排気用に接続されるガス排気ポンプ二次側のグリースの蒸発成分のチャンバへの逆拡散等である。

### 【0037】

#### <減圧下での有機物吸着メカニズム>

減圧下での基板表面への有機物吸着挙動について次に説明しておく。

### 【0038】

0.5% HF 溶液で5分処理し、超純水で20分間リンスした熱酸化膜付きシリコン基板を室温で0.8Torr～10Torrの雰囲気中に60分間曝した時の表面吸着有機物量の保管圧力依存性を図5に示す。N<sub>2</sub>ガス流量は300cc/minと一定にして、排気ポンプの排気速度を変えることによって保管圧力を制御した。

### 【0039】

0.8Torr～10Torrといった粘性流領域でも、圧力が低くなって有機物の分圧が高くなり、平均自由行程が長くなると、吸着有機物量は保管圧力に逆比例して増大する。同じ実験を、保管圧力を3Torrに固定して、チャンバに流すガス流量を300cc/minから500cc/minに増加させた時の基板表面吸着有機物量の測定結果が図6である。同じ保管圧力でも、ガス流量の増加に逆比例して吸着有機物量が低減することを図6の結果は示している。ガス流量を増加させて、有機物の分圧を低下させれば、有機物分子の平均自由行程は同じでも吸着有機物量は少なくなるのである。大気圧下における有機物分子の基板表面吸着は、ラングミュア単分子吸着モデルで記述できることは既に明らかにされている。真空、減圧下ではどうなるのであろうか。 $7.5 \times 10^{-8}$ Torr（ガス流量ゼロ）の真空圧力下に放置された熱酸化膜付きシリコン基板表面に吸着する有機物量の時間依存性を図7に示す。図7中には、ラングミュア単分子吸着モデルに基づく吸着有機物量C（分子/cm<sup>2</sup>）の時間変化

$$C(t) = C_e (1 - e^{-(t/\tau)}) \quad (1)$$

の計算値を示した。ただし、 $C_e$ は表面平衡吸着量（分子/cm<sup>2</sup>）、 $\tau$ は吸着時定数である



。真空、減圧下でも有機物の基板表面への吸着は、ラングミュア単分子吸着モデルで記述できることを、図7の結果は示している。

#### 【0040】

次に、チャンバ内表面に吸着している有機物やグリース、プラスチック、Oリングから蒸発する有機物量の温度、圧力の依存性を述べておく。 $7.5 \times 10^{-8}$  Torrに保たれたチャンバ内に直鎖構造 hidrocarbonであるエイコサン ( $C_{20}H_{42}$ :  $CH_3(CH_2)_{18}CH_3$ : 分子量282、25℃の蒸気圧 $9.1 \times 10^{-5}$  mmHg、融点36℃、沸点237~240℃)を固着させた熱酸化膜付きシリコン基板を設置して、温度を変化させた時の四重極質量分析計で計測された質量数28、43、及び57のイオン電流を図8に示す。質量数28のイオン電流は大気残留分であるN<sub>2</sub>分子を示しており、質量数43及び57のイオン電流はエイコサン ( $C_{20}H_{42}$ : 分子量282)の解離成分のイオン電流を示している。N<sub>2</sub>分子のイオン電流は殆んど温度に依存しないが、 $C_{20}H_{42}$ のイオン電流は温度上昇と共に指数関数的に上昇している。

#### 【0041】

一方、温度一定にしてチャンバ内圧力をN<sub>2</sub>ガスにより、 $7.5 \times 10^{-8}$  Torrから $3 \times 10^{-6}$  Torrまで変化させた時の、同じく四重極質量分析計の質量数28、43、57のイオン電圧の圧力依存性を図9に示す。チャンバ内の圧力(全圧力)が2桁近く変化しても $C_{20}H_{42}$ の圧力は全く変化しないことを図9は示している。すなわち、有機物分子(この場合は、 $C_{20}H_{42}$ )の蒸気圧は、温度にだけ依存し、圧力には依存しないことが確認された。

#### 【0042】

有機物分子の気相への蒸気圧P<sub>v</sub>は、通常Antonieの式で記述される。すなわち、

$$P_v = e^A \times e^{-B / (C + T(^{\circ}C))} \quad (2)$$

である。図8の $C_{20}H_{42}$ の結果をAntonieの式に合うようにプロットし直した結果が図10である。 $A = 7.0664$ 、 $B = 1,994.0^{\circ}C$ 、 $C = 133.2^{\circ}C$ とすると、 $C_{20}H_{42}$ の蒸気圧はAntonieの式で正確に表現できることを図10の結果は示している。表面に吸着したり材料に含まれている有機物分子の蒸気圧は、雰囲気圧力の圧力には殆んど依存せず、温度だけに依存し、温度上昇と共に指数関数的に増大することが確認され、Antonieの式でほぼ正確に記述されるのである。したがって、グリース塗布部や樹脂のOリング部は可能な限り温度を低く保って、有機物分子の蒸発を抑える構造にすることが製造装置設計・製造上重要なのである。

#### 【0043】

エイコサン ( $C_{20}H_{42}$ )の蒸発挙動は以上のように明らかにすることができた。同一チャンバ内に表面がクリーンなSiO<sub>2</sub>付きシリコン基板を挿入して、クリーンなシリコン基板表面への $C_{20}H_{42}$ 分子の吸着の雰囲気圧力依存性を調べた結果が図11である。図11には、チャンバ内圧力が90 Torr、10 Torr、3 Torrの三種類変えた時の、クリーンなSiO<sub>2</sub>付きシリコン基板上に吸着する $C_{20}H_{42}$ の分子数の曝露時間依存性が示されている。チャンバ内圧力が変わっても表面平衡吸着量は殆んど変化せず、吸着時定数は圧力の低下とともに短くなっていることが図11から明らかである。ラングミュアの単分子吸着の式(1)から求めた表面平衡吸着量C<sub>e</sub>(分子/cm<sup>2</sup>)及び吸着時定数τ(min)を表1に示し、その圧力依存性を図12(a)、(b)に示す。圧力が低くなり、 $C_{20}H_{42}$ 分子の分圧の上昇と平均自由行程の増加に伴って、吸着時定数が短くなることが明らかになっている。

#### 【0044】

【表 1】

各圧力での表面平衡吸着量 $C_e$ および吸着時定数 $\tau$ 

圧力	$C_e$ ( 分子 / $\text{cm}^2$ )	$\tau$ (min)
90Torr	5.54E+13	300.0
10Torr	5.76E+13	59.5
3Torr	5.94E+13	17.3

## 【0045】

基板表面の曝露時間を1分から400分まで7種類変えた時の $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 分子の基板表面吸着量の雰囲気圧力依存性を図13に示す。

## 【0046】

超高品質プロセス管理のために、基板表面への有機物分子吸着を徹底的に抑制する技術は明白となった。

## 【0047】

(1) 有機物分子のプロセスチャンバ内や基板搬送チャンバ内での分圧を徹底的に低く抑えること、

(2) プロセスチャンバや基板搬送チャンバへの圧力を不都合が生じない範囲で高く保つこと、

(3) 減圧状態にあるプロセスチャンバや基板搬送チャンバ内の基板の滞在時間を可能な限り短くすること、

項目(1)に関連する減圧チャンバ内における有機物汚染源は、(a) 気密シール維持のために使われる樹脂製のOリング、(b) 摺動部の潤滑用に使われるグリース(チャンバ内の摺動部は可能な限り無くすることが原則)、(c) ガス排気用ポンプ出口側からのオイルの逆拡散、(d) チャンバ内を大気に曝した時のチャンバ内表面への大気からの有機物吸着、(e) 基板表裏面への大気からの有機物吸着、である。

## 【0048】

(a) の樹脂製Oリングは、基板の搬入、搬出部に設けられるゲートバルブのように、繰り返し開閉される部分には使わざるを得ない。プラスチックから放出される有機物は比較的分子量の小さな分子である。図14(a)、(b)、(c)に直鎖のヒドロカーボン( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ )、フタル酸エステル、環状シロキサン(分子)の分子量も変化させて室温大気圧下で基板表面に吸着する量を調べた結果を示す。

## 【0049】

分子量の小さな有機物分子は吸着脱離の活性化エネルギーが小さいため基板表面に吸着しない。分子量がある程度以上大きい(直鎖のヒドロカーボンやフタル酸エステルでは400程度、環状シロキサンでは900程度)有機物分子は蒸気圧が小さくて気相中に放出されないため、基板に吸着しないのである。もちろん、温度が高くなると、気相に放出される有機物の臨界分子量はどんどん大きい側にずれる。こうした気相に放出されて基板表面に吸着するような低分子量の有機物を含まない樹脂のOリングを使うべきなのである(例えば、ダイキン工業(株)製DU351)。項目(b)のグリースについても、気相に放出される低分子量の有機物を含まないものを使うべきである。

## 【0050】

機械的摺動部が無く、グリースを使うOリングやグリース使用部の温度は可能な限り低



い温度にすることが望ましい。高い温度で使用する時には、放出臨界分子量が高い側にずれるので、そのことを考慮して直鎖のヒドロカーボンやフタル酸エステルでは分子量800以下のものを含まないこと、環状シロキサンでは分子量1500以下のものを含まないようにする、などである。

#### 【0051】

項目(c)のポンプギア部のグリースからの発散有機物のチャンバ内への逆拡散を抑えるには、グリースが用いられているギア等が存在する部分を絶対に分子流領域にまで圧力を低下せず、必ず粘性流領域の圧力になるように、バージポートにチャンバ内に逆流してもプロセスに悪影響を与えないArやN<sub>2</sub>などの高純度ガスを流すことが必要である。

#### 【0052】

図15に有機膜成膜装置のチャンバに接続されるポンプ系を示す。高真空排気用のターボ分子ポンプ(排気速度S<sub>1</sub> (litter/sec))がゲートバルブ1(バタフライバルブ等、以下バルブ1)を介してチャンバに接続され、バルブ2を介して荒引ポンプ(排気速度S<sub>2</sub> (litter/min))に接続されている。ターボ分子ポンプのバージポートにはチャンバ内に逆拡散しても、プロセスに影響の無いArやN<sub>2</sub>ガスが流されている。荒引ポンプはバルブ3を介してチャンバに直接接続されている。荒引ポンプはバルブ4を介して排気ダクトに接続され、排気されたガスは排気ダクトから大気に放出される。バルブ4の下流側には装置停止時に水分等を含む大気成分が排気ダクトや荒引ポンプに進入しないようにN<sub>2</sub>ガスや水分や有機物を含まないクリーンドライエアが流されている。

#### 【0053】

有機膜成膜時には、分子の平均自由行程が数センチメートル以上となる遷移流域から分子流域のガス圧力にチャンバ内を設定する。図3から明らかなように1mTorr以上のガス圧力である。この成膜時にはバルブ1を開にし、バルブ3は閉にしてガス排気はターボ分子ポンプと荒引ポンプで行う。有機膜を成膜しておらず、基板を搬出、搬入しているときにはチャンバ内圧力は1Torr以上の粘性流域に設定する。望ましくは5Torr、より望ましくは10Torr以上にして汚染物の分圧を相対的に低くして、その平均自由行程を短くする。このときにはバルブ1を閉にし、バルブ3を開にして、ガス導入部のバルブ5を開にする。ガス流量f<sub>1</sub> (cc/min) (ガス導入部流量)、f<sub>2</sub> (cc/min) (ターボ分子ポンプバージポート流量)、ポンプの排気速度S<sub>1</sub> (litter/sec) (ターボ分子ポンプ)、S<sub>2</sub> (litter/min) (荒引ポンプ)、チャンバ内圧力P<sub>c</sub> (Torr)とすると、それぞれの関係式は、非成膜時では、

$$f_1 + f_2 = 7.9 P_c S_2 / 60 \quad (1)$$

成膜時には、

$$f_1 = 7.9 P_c S_1 \quad (2)$$

$$f_1 + f_2 = 7.9 P_B S_2 / 60 \quad (3)$$

である。P<sub>B</sub>はターボ分子ポンプ下流側圧力である。

#### 【0054】

例えば、大型のガラス基板、金属基板などの成膜を考えて、S<sub>1</sub>=12,000litter/sec、S<sub>2</sub>=2,400litter/minとすると、非成膜時に、f<sub>1</sub>=2,000cc/min、f<sub>2</sub>=1,600cc/min流しても、式(1)から非成膜時のチャンバ圧力P<sub>c</sub>は1Torr程度にしかない。バルブ3を絞って、荒引ポンプの実効排気速度を1/10の240litter/minにすればチャンバ圧力P<sub>c</sub>は10Torr程度となる。

#### 【0055】

成膜時には、バルブ3を閉じて、バルブ1を開にする。そのときのガス流量f<sub>1</sub>=1,000cc/min、f<sub>2</sub>=1,600cc/minとすると、式(2)からチャンバ圧力P<sub>c</sub>は1.05mTorr、ターボ分子ポンプ下流側圧力P<sub>B</sub>は0.82Torrである。

#### 【0056】

図16にチャンバに流すガス流量とチャンバ圧力の関係を示す。もちろんターボ分子ポンプの排気速度を2倍の24,000litter/secにすれば、チャンバ圧力P<sub>c</sub>は半分になり、f<sub>1</sub>=1,000cc/minの時に0.52mTorrの遷移流域になる。f<sub>1</sub>=200cc/minまで絞れば、チャ

ンバ圧力 $P_c$ は0.1mTorrになり、ガス分子の平均自由行程は数十センチメートル程度に長くなる。

#### 【0057】

以上で、有機物汚染を抑制する方法について説明した。次に有機膜成膜技術について詳述する。有機EL材料を昇温して蒸発させ、対向するガラス基板や金属基板などに成膜することになるから、温度を上昇させたときに有機EL分子を分解・解離させないことが極めて重要である。有機EL分子が分解・解離する原因は2つある。ひとつは、有機EL分子が接触する表面がある程度温度が上昇したときに示す触媒効果による分解・解離である。もうひとつは、有機EL材料に吸着・吸蔵されている水分( $H_2O$ )や酸素( $O_2$ )による酸化分解起因の分解解離である。したがって、有機EL材料を蒸発成膜容器に供給する前に、多孔質のカーボンヒーター上に有機EL材料をのせ、高純度 $N_2$ ガス( $H_2O$ 、 $O_2$ 含有量100ppb以下、望ましくは10ppb以下)を多孔質カーボンを介して流すことにより温度を150℃から220℃乃至は230℃程度に上昇させ、吸着吸蔵されている水分や酸素を除去することが必要である。

#### 【0058】

次に、有機EL材料を蒸発させガス化させるに最適な、最も触媒効果の少ない材料について明らかにしたことを説明する。

#### 【0059】

有機EL材料の代表として $Alq_3$ ( $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ )とNPD( $C_{44}H_{32}N_2$ )の結果について説明する。 $Alq_3$ およびNPDの分子量、融点、ガラス転移温度はそれぞれ459.43および588.74、昇華性のため無し、および280℃、175℃および96℃である。 $Alq_3$ とNPDの分子構造を図17(a)、(b)に示す。270℃から300℃以上にすれば、 $Alq_3$ 、NPDの分子は蒸発してガス分子になる。

#### 【0060】

図18に示すチューブ炉内に各種表面を備えた蒸発皿を挿入し、 $N_2$ ガスを流しながらチューブ炉の温度を上昇させ、蒸発する $Alq_3$ 分子の赤外吸光スペクトルをFT-IRで検出する。チューブ炉は1/2のステンレス管である。 $Alq_3$ 分子が窓材に堆積しないように5cc/minの $N_2$ ガスを流し、チューブ炉には10cc/minの $N_2$ ガスを流している。 $N_2$ ガスのチューブ炉内を流れる速度は、室温(25℃)で2.8mm/sec、500℃で7.2mm/secである。チューブ炉の温度は、25℃から600℃まで2.5℃/minで昇温している。チューブ炉の温度を382.4℃にしたときのFT-IRの吸収スペクトルと $Alq_3$ 粉末を薄い層にした時の固体状 $Alq_3$ のFT-IR吸収スペクトルを図19(a)、(b)に示す。3400 $cm^{-1}$ 近辺と2400 $cm^{-1}$ 近辺に固体 $Alq_3$ にだけ存在するピークが見られるが他のピークは両者基本的に一致している。ガス化した $Alq_3$ は分解解離していない。

#### 【0061】

図20に水分( $H_2O$ )や $CO_2$ ガスのFT-IR吸収スペクトルを示す。図19(b)の波数3400 $cm^{-1}$ や2400 $cm^{-1}$ のスペクトルは固体 $Alq_3$ に吸着した水分や $CO_2$ の可能性が高い。図21には382.4℃でガス化している $Alq_3$ のFT-IR吸収スペクトルの同定を示している。図22には、 $Alq_3$ 分子の各吸収スペクトル(3054 $cm^{-1}$ 、1599 $cm^{-1}$ 、748 $cm^{-1}$ 、1115 $cm^{-1}$ 、1467 $cm^{-1}$ )の強度の温度依存性を下から順に示している。温度が300℃を超えると起草中に蒸発する $Alq_3$ 温度は次第に増加するが、390.1℃の温度で、全ての吸収スペクトルは急激に減少する。 $Alq_3$ 分子が蒸発皿に使われている電界研磨されたステンレス(SUS316L)表面の触媒効果で分解・解離しはじめるからである。起草中に大量の $Alq_3$ を存在させるためには、蒸発皿の温度を高くしなければならないから、分解・解離温度は高いほど望ましい。

#### 【0062】

$Alq_3$ を蒸発させる蒸発皿の表面材料を変えたときの $Alq_3$ 分子が分解・解離する温度を表2に示す。表中の各種材料の抵抗値は、各種表面に1cm離れた距離で抵抗測定端子を押し当てて計測した値である。

#### 【0063】

【表 2】

## 蒸発皿表面材料によるAlq3分子の分解・解離温度

Alq3	Temperature [°C]	抵抗
Carbon	422.5	2 $\Omega$ /cm
SiC	412.7	400 $\Omega$ /cm
TaN	409.5	0.8 $\Omega$ /cm
AlN	409.4	4000M $\Omega$ /cm以上
BN	408.2	4000M $\Omega$ /cm以上
TiN	405.1	0.2 $\Omega$ /cm
MgO	404.9	4000M $\Omega$ /cm以上
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	403.0	4000M $\Omega$ /cm以上
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	402.0	0.3 $\Omega$ /cm
高抵抗SiC	401.8	10M $\Omega$ /cm
Ni	400.7	0.2 $\Omega$ /cm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	399.7	4000M $\Omega$ /cm以上
SiC(20%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	399.4	400k $\Omega$ /cm
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	397.0	4000M $\Omega$ /cm以上
SUS316L-EP	390.1	0.2 $\Omega$ /cm
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	389.3	0.2 $\Omega$ /cm

## 【0064】

カーボンが422.5℃と最も高い温度までAlq3分子を分解解離させない。低抵抗SiC、TaN、AlN、BN、TiN、MgOがこれに続いている。分解・解離開始温度が可能な限り高い温度の材料を蒸発皿等を使うべきである。

## 【0065】

次にNPDについて説明する。まずSUS316L電界研磨表面を蒸発皿として、417.2℃で蒸発させたNPD分子(C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>)の赤外吸収スペクトルを図23(a)に、固体状NPDの赤外吸収スペクトルを図23(b)に示す。端数3500cm<sup>-1</sup>付近の挙動を除けば両者の赤外光吸収挙動はよく一致している。蒸発して分子状になったNPD分子の代表的な各吸収スペクトルの詳細を図24に示す。Alq3との分子構造の違いが各吸収スペクトルの違いになって表れている。吸収スペクトルの各波数、3054cm<sup>-1</sup>、1587cm<sup>-1</sup>、768cm<sup>-1</sup>、1277cm<sup>-1</sup>、1489cm<sup>-1</sup>の吸収ピークにおける吸収量の、蒸発皿の温度依存性を、下から順に図25に示す。全ての吸収ピークの温度が417.2℃を超えると急激に減少している。電界研磨SUS316表面の触媒効果により、NPD分子が分解・解離を開始したのである。

## 【0066】

NPD分子が分解・解離を開始する温度を各種材料に対して表3に示す。Alq3分子と同じくカーボンの分解・解離開始温度が最も高く、452.8℃である。高抵抗SiC、低抵抗SiC、AlN、MgO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がこれに次いでいる。

NPD分子の各種表面における分解・解離開始温度

NPD	Temperature [°C]	抵抗
Carbon	452.8	2Ω/cm
高抵抗SiC	431.5	10MΩ/cm
SiC	426.2	400Ω/cm
AlN	423.0	4000MΩ/cm以上
MgO	420.1	4000MΩ/cm以上
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	418.8	4000MΩ/cm以上
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	417.9	4000MΩ/cm以上
SUS316L-EP	417.2	0.2Ω/cm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	415.5	0.3Ω/cm
Ni	414.4	0.2Ω/cm
TaN-SUS	414.1	0.8Ω/cm
SiC(20%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	410.9	400kΩ/cm
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	408.3	4000MΩ/cm以上
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	407.2	0.2Ω/cm
BN	403.7	4000MΩ/cm以上
TiN-SUS	398.3	0.2Ω/cm

## 【実施例 1】

【 0 0 6 8 】

以下、本発明の実施例を図面を用いて説明する。

【 0 0 6 9 】

有機EL材料を分解・解離させることなく気相に蒸発させる材料は明確になされた。有機EL分子を分解・解離させずに、しかも高価な有機EL材料を極めて効率よくかつ高速でガラス基板、プラスチック基板や金属基板に成膜する装置について次に説明する。

【 0 0 7 0 】

図 2 6 を参照して、プロセスチャンバ（減圧容器）内に設置された基板に対して有機EL材料を蒸発させ基板に成膜させる機構について説明する。各種有機EL材料は、略々300℃程度以上に加熱されると、気相に単分子状になって蒸発することが、前述のように明らかにされている。さらに、有機EL分子を最も分解・解離させにくい材料がカーボンであることも明らかになっている。

【 0 0 7 1 】

ガラス基板や金属基板の表面が、下向き、上向き、横向きと種々あるが、まず基板表面が下向きに設置される構造について説明する。図 2 6 に基板が下向きに設置される有機膜成膜装置の断面図を示す。ガラス基板、プラスチック基板、金属基板は、基板表面全面の温度が室温近辺の温度に均一にかつ厳密に制御されるよう静電チャックなどの基板固定手

段によりステージに密着されている。ステージは、大気中から溶け込んでいる $N_2$ 、 $O_2$ を除去し、水素( $H_2$ )を飽和溶解度以下、例えば0.5~1.4ppm添加した水素添加冷却水を全面に循環的に流すことにより、表面温度が均一かつ厳密に制御されている。 $N_2$ 、 $O_2$ を除去して $H_2$ を添加した水素添加水の酸化還元電位(ORP)は-400mVと、通常大気から $N_2$ 、 $O_2$ が溶け込んだ水のORP、+600mVに比べて実に1Vも還元側に寄った水で、金属を錆びさせず、バクテリアも繁殖させない。密閉型で長時間使用しても、水質はほとんど劣化しない。

#### 【0072】

図27は水素添加冷却水への金属の溶解量を示したものであり、比較として一般的な冷却水である空気飽和水や脱気水における金属の溶解量を示している。金属としてはCuを評価している。水素添加冷却水が金属を腐食させない効果を有することが理解できる。熱伝導率の大きい(熱交換効率の大きい)銅やアルミニウムで基板ステージ内部に温度制御用冷却水循環システムを図28のように構成する。基板表面の温度を室温近辺の $T_0$ ( $^{\circ}C$ )に制御するには、基板ステージを流れる冷却水量を一定にし、冷却水出口の温度センサーの温度 $T_1$ ( $^{\circ}C$ )との相関関係を予め明らかにしておいて、( $T_0 > T_1$ )、温度が上昇した出口側冷却水の一部を戻り冷却水管に排出し、同量の冷却推量を左側の冷却水供給管から取り込んで、循環モーターにより冷却水を基板ステージに循環させるのである。基板ステージ温度制御用冷却水管 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $\dots$ 、 $C_n$ の本数(配置ピッチ)ならびにその内径は次のように決定する。基板表面の温度差が $\pm 1^{\circ}C$ 以内、望ましくは $\pm 0.3^{\circ}C$ 以内(基板表面の温度ばらつきはそのまま成膜された有機膜の厚さばらつきに反映する)、基板温度 $30^{\circ}C$ とすれば、 $\pm 0.3^{\circ}C$ は温度ばらつき1%に相当)になるように本数(配置ピッチ)は決定する。冷却水管の内径は内部を流れる冷却水が壁面との間で効率良く熱交換するように層流域ではなく、やや乱流域になる領域の細い内径に設定する。あまりに激しい乱流域にすると(内径が細すぎる場合)、熱交換効率は上昇するが冷却水を流すための圧力ドロップが大きくなりすぎて、冷却水循環用のポンプ負荷が大きくなりすぎて、システム全体の消費電力が過大になりすぎる。結果として冷却水管を流れる冷却水のレイノルズ数は1000から7000の範囲に設定するのが望ましい。 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $\dots$ 、 $C_n$ の冷却水管は圧力ドロップを小さくし、冷却水がステージを流れ抜ける時間を短くするために並列に設置されている。全ての冷却水管に同量の冷却水量が流れなければ基板表面の温度は均一に保たれない。冷却水管の内径はきわめて正確に制御されていなければならない。内径は $\pm 1\%$ 以内の精度で制御されていなければならない。大面積の基板の有機膜成膜となる基板の大きさは1m、2m、 $\dots$ 、あるいは5m以上となる。したがって、基板ステージはきわめて大きいものになる。長い細管の内径を精密に制御することは易しくない。そうした場合でも、すべての冷却水管に流れる冷却水量は同じでなければならない。やや乱流域に入った領域での冷却水の圧力ドロップ $P_d$ は流量を一定とすると、冷却水管の内径 $D$ 、長さ $L$ に以下のように依存する。

#### 【0073】

$$P_d \propto L/D^{\alpha}$$

乱流域では

$$P_d \propto L/D^{\beta}$$

従って、内径のばらつきは、それぞれ $\alpha$ 乗、 $\beta$ 乗されて圧力ドロップの変動につながり、そのまま流量変動に反映する。ここで $\alpha=2$ 、 $\beta=1.25$ 程度である。この問題を解決するために、図29に示すように各冷却水管の入口部もしくは出口部に、長さ $L_1$ の冷却水管内径 $D_1$ より内径が $D_2$ と細くなされた細管部を極短い長さ $L_2$ だけ設けてもよい。

#### 【0074】

この短い長さ $L_2$ の細管部の内径を $\pm 0.3\%$ 以下といった精度に仕上げる。全体の圧力ドロップ $P_t$ は冷却水管部と細管部の圧力ドロップ $P_{t1}$ と $P_{t2}$ の和になる。

#### 【0075】

$$P_t \propto L_1/D_1^{\alpha} + L_2/D_2^{\beta}$$

である。

#### 【0076】

細管部圧力ドロップ $L2/D2^{\beta}$ のほうが冷却水管部圧力ドロップ $L1/D1^{\alpha}$ よりも大きくなるようにしておけば、圧力ドロップのばらつきは細管部内径精度だけで決まるようになり、全ての冷却水管の冷却水量を同じにできる。極短い長さの細管の内径制御は例えば±0.1%程度も可能である。

#### 【0077】

基板が大きくなり基板ステージが2m、5mと大きくなった場合には、冷却水管内を流れる冷却水の基板ステージ通過時間が長くなって、図28に示す基板ステージの左右の温度に差が生じることになる。そうした場合には図30に示す冷却水管のように冷却水の流れる方向を一本一本交互に右方向、左方向に流れるようにすると、基板全面の温度の均一性は向上する。基板表面の温度を均一にする技術を詳細に説明した。基板表面温度ばらつき起因の有機膜厚さはばらつきはこれで完全に抑制される。

#### 【0078】

次に、有機膜成膜方法について説明する。図26で有機物分子吹き出し装置は前述した有機物分子を最も高い温度まで分解・解離させないカーボン、SiC等で構成されている。原料となる有機EL材料や有機物は、100℃～220℃程度の温度の高純度N<sub>2</sub>雰囲気中で吸着・吸蔵されている水分や酸素除去された後、有機物分子吹き出し装置内に設置されている蒸発皿に設置される。蒸発皿にはヒータが設けられており、温度を上昇させて有機ELや各種有機物の分子を蒸発させる。蒸発皿を取り囲む有機物分子吹き出し装置の壁面および噴き出し板の温度は、蒸発皿から蒸発した有機物分子が吸着しないように、蒸発皿の温度より高くなされている。通常20℃～30℃高くなされている。例えば、原料がAlq<sub>3</sub>であり、壁面や噴き出し板の構成材料がカーボンであれば、原料の分解解離温度が422℃であるから蒸発皿の温度370℃～390℃、外周部（壁面や噴き出し板）の温度400℃～410℃といったようにである。

#### 【0079】

蒸発した有機物分子は、有機物分子吹き出し装置内部に閉じ込められる。基板に対向する有機物分子噴き出し板は、図31に示すように多孔質材料、あるいはシャワープレート構造になされている。もちろん素材は、有機物分子の分解・解離温度の高い材料になされている。蒸発皿の熱容量は小さく構成し、例えば温度を270℃～300℃（有機物分子を蒸発させない状態）と370℃～390℃（有機物分子を蒸発させる状態）の間で、短時間に変化できるようになされている。外周部の温度は一定に保たれている。非成膜時においては、蒸発皿の温度を非蒸発状態にし、バルブ11、12は閉状態、バルブ15は開になされて、チャンバ上部より流れ込むArやN<sub>2</sub>等のガス流量 $f_{ch}$  (cc/min)によりチャンバ内圧力は1～10Torrの粘性流域に保つ。成膜時には、蒸発皿温度を有機物蒸発状態（高い温度）にし、バルブ15閉、バルブ11、12は開にしてバルブ20を閉にして、 $f_{ch}$ をゼロにすると共に、バルブ19を開にして有機物分子吹き出し装置内に100cc/min～1L/min程度の不活性ガスを供給し、噴き出し板（多孔質板またはシャワープレート）を流通して、基板に向かってガスを吹き出す。吹き出すガスの中には、蒸発した有機物分子が含有されており、室温近辺の温度に制御されている基板表面に有機物分子は吸着する。基板が大面積である場合には、正確にガスのフローパターンを形成するために、質量数40のArよりも質量の重いガスが望ましい。質量数80のKrや質量数131のXe、とくにクリプトンが好ましい。もちろん、ArとKr、ArとXeの混合ガスであっても良い。有機物分子吹き出し用ガスは、有機物分子吹き出し装置内に流れ込む前に、加熱装置によって蒸発皿と同じ温度に昇温されている。蒸発皿の温度変動を引き起こさないためである。有機膜成膜時のチャンバ内圧力は、数mTorrから0.1mTorr以下程度の遷移流域に設定されている。ガス分子の平均自由行程が数mmから数10cmの範囲である。

#### 【0080】

基板表面に所定の膜厚の有機膜が成膜された段階で、有機物分子吹き出し用ガスを止め、蒸発皿の温度を非成膜状態の温度にまで低下させる。成膜が終了すると共に、バルブ11、12を閉にし、バルブ15を開にして、バルブ20を開けてAr、N<sub>2</sub>等のガスを流し、チャンバ内圧力を1～10Torr程度にする。有機物分子吹き出し装置内とチャンバの圧力バランスを



取るため、有機物分子吹き出し装置内に少量のガスを流すことも有効である。

#### 【0081】

一般的な基板搬送システムでは、基板表面（素子が形成される面）が上向きとなって搬送される。基板表面上向きで平流し水平搬送される大面積基板を、図26のように下向きに回転させるのは複雑なシステムが必要となる。基板表面が上向きや基板を垂直に立てるのであれば、そのシステムは比較的簡易である。基板が上方向を向いている場合の構造を図32に示す。また、図33に略々垂直に立てられた基板に対して有機膜成膜を行う成膜装置の断面図を示す。どちらの場合も基板表面の向きが異なることを除いては、図26の基板が下向きの装置と同様の構成、作用効果を得ることができるので、その詳細な説明は省略する。

#### 【0082】

また、上述のように1色の有機EL層であっても、複数の層を成膜することが必要である。このような複数の層を連続的に成膜するには、同一のチャンバ（減圧容器）の内部に図26に示すような有機物噴出し装置を複数個、横に整列させて並べて配置し、その上（図32の場合はその下、図33の場合はその横）を基板が整列方向に平行に移動できるようにしておく。そして第1の有機物噴出し装置の上（または下もしくは横）に基板を停止させて第1の有機物噴出し装置から第1の有機物ガスを噴出させて基板上に第1の有機物の層を成膜し、次いで基板を第1の有機物噴出し装置の隣の第2の有機物噴出し装置の上（または下もしくは横）まで自動搬送して停止させ第2の有機物噴出し装置から第2の有機物ガスを噴出させて基板上の第1の有機物層の上に第2の有機物の層を成膜する。以下同様に行うことで、複数の有機物層を連続的に同一チャンバ内で形成することができる。

#### 【実施例2】

##### 【0083】

分子量が数100から1000程度とある程度の重さを持つ有機物分子を、XeやKrといった重いベースガスに含有させて基板に照射すれば、ガス流は正確に基板表面に到達するためより好ましい。室温近辺で固体となる有機物分子は基板表面に吸着し、XeやKrガスだけが排気ポンプで外部に排出される。XeやKrは、通常産業用に使われるArやN<sub>2</sub>に比べて、圧倒的に高価なガスである。XeやKrの回収循環システムを粗引きポンプの後に設置することが望ましい。図34にXeガスやKrガスを回収・循環させるシステムを示す。XeやKrガスの回収効率を99.99%以上、99.9%以上とそれぞれするためには、ターボ分子ポンプ、粗引きポンプのバージガスをXeやKrガスの流量と同程度以下にしなければならない。当然ポンプの軸受け等に使われるグリースからの蒸発成分が混入しないようになさなければならない。図35および図36はKrおよびXeの循環供給装置の構成を示す図である。また図37および図38はKrおよびXeとArの混合ガスの循環供給装置の構成を示す図である。いずれも希ガス成分あるいは窒素などの不純物を吸着するための吸着剤を吸着筒内に持ち、吸着筒内の圧力を変化させて吸着・脱離を繰り返すことによりXeあるいはKrを分離・精製する。

#### 【実施例3】

##### 【0084】

有機EL薄膜の有機物汚染を取り除くことで、有機EL素子の寿命および輝度特性を向上することができるが、洗浄後、ガラス基板を成膜装置に搬送する際に基板表面に有機物汚染を与えない搬送装置を用いることによりさらに寿命、輝度特性を向上できた。このようなガラス基板の搬送には、図39に例示される多孔質セラミックを用いたクリーンドライエアによる気体浮上搬送により基板を上向きあるいは下向きにして搬送することがもっとも望ましい。実施例1で例示したように、成膜装置内における基板表面（成膜材料を堆積する面）が上向きの場合には、気体浮上搬送時の基板面は上向き、成膜装置内における基板表面が下向きの場合には、気体浮上搬送時の基板面は下向き、成膜装置内における基板が略々垂直に立てられた状態の場合は、気体浮上搬送時は基板面は上向き乃至は下向きが好適である。図39はクリーンドライエアを用いた気体浮上搬送システムを用いて成膜装置に基板を搬送する例を示したものである。基板は水分も有機物も含まないクリーンドライ

エア雰囲気下で浮上搬送されるから、基板の最表面に水分や有機物がまったく吸着しないため超高品質成膜が可能だけでなく、多孔質セラミックスを使った気体浮上搬送では静電気をまったく帯びないので、素子や素子周辺部での絶縁破壊、断線といった問題を軽減でき、製造歩留まりの工場、製造コストの低減が可能である。

#### 【実施例 4】

##### 【0085】

本発明の実施例 4 における成膜装置について図 40 を用いて説明する。図 40 は本実施例 4 の蒸着装置の一例を示す断面図であり、成膜処理を行う減圧容器と、減圧容器との間仕切りを行いまた処理室の気密を保つゲート弁を介して処理室に接続され基板の出し入れを行う基板導入室と、基板導入室に接続された基板導入扉と、減圧容器において基板を保持する基板ホルダーと、減圧容器および基板導入室のそれぞれにポンプゲート弁を介して接続された 1 次ポンプと、1 次ポンプの排気側に接続された 2 次ポンプと、1 次ポンプと 2 次ポンプの間に位置し、2 次ポンプからの不純物の逆拡散を抑制するポンプパージガス導入機構と、減圧容器に接続された成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段と、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置手段と、該基板に対向して設置され該成膜材料供給手段より供給された成膜材料もしくは成膜材料前駆体を基板表面に向けて放出する成膜材料放出手段と、各部位の接続部に存在し外部との気密を保つガスケットとからなる。このうち、本実施例における成膜装置では、基板導入扉と基板導入室間および蒸着源室とシャッター機構間に存在するガスケットはパーフロロエラストマー製とし、それ以外のガスケットは Cu 製とした。このようにすることで、有機物を含むガスケットを必要最小限とすることができ、かつ、有機物を含むガスケットも有機物放出が格段に小さい材料を用いているため、基板上に成膜される有機物薄膜中に、ガスケットから放出された不純物の取り込みを抑制することができる。また、蒸着源容器は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製とし、研磨処理により内面を略平坦な状態としたため、触媒性がほとんど無く、蒸着源容器内部での蒸着材料の熱分解を抑制することができた。

##### 【0086】

本蒸着装置を用いて、有機 EL 層を形成し有機 EL 素子特性を計測した結果、同じ電流における輝度が、従来（一般的なフッ素ゴム製ガスケットおよび一般的な蒸着源容器）を用いた場合に比べ 30% 向上し、輝度半減寿命が 2 倍の 10000 時間となった。ガスケットからの有機物放出を抑制し、蒸着源容器における蒸着材料の分解を抑制したため、不純物が有機 EL 層に取り込まれることが抑制されるため、輝度および寿命を向上することができた。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0087】

本発明によれば、蒸発した成膜材料が輸送ガスの流れによって基板表面に到達するため、ガスの流れによって成膜条件を制御することができ均一な薄膜を大面積の基板に堆積することができる。本発明の成膜装置は、成膜材料の特性に悪影響を与える有機物汚染物質・材料分解解離物の発生を徹底的に排除したため、高品質な薄膜を堆積することができる。本発明の成膜装置および成膜方法を有機 EL 素子の形成に利用することで輝度の高く、寿命の長い高品質な有機 EL 表示装置を得ることができる。本発明の成膜装置および成膜方法は、有機 EL の分野に限らずその他のフラットパネルディスプレイ装置、半導体装置、その他電子装置一般において、原料を気化させて成膜するすべての分野に適用して効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0088】

【図 1】 緑色発光 OLED の断面構造を示す図である。

【図 2】 OLED の発光強度の時間依存性を示すグラフである。

【図 3】 中性ガス原子の平均自由行程を示すグラフである。

【図 4】 減圧装置内及びクリーンルーム放置基板表面吸着有機物量の時間依存性を示すグラフである。

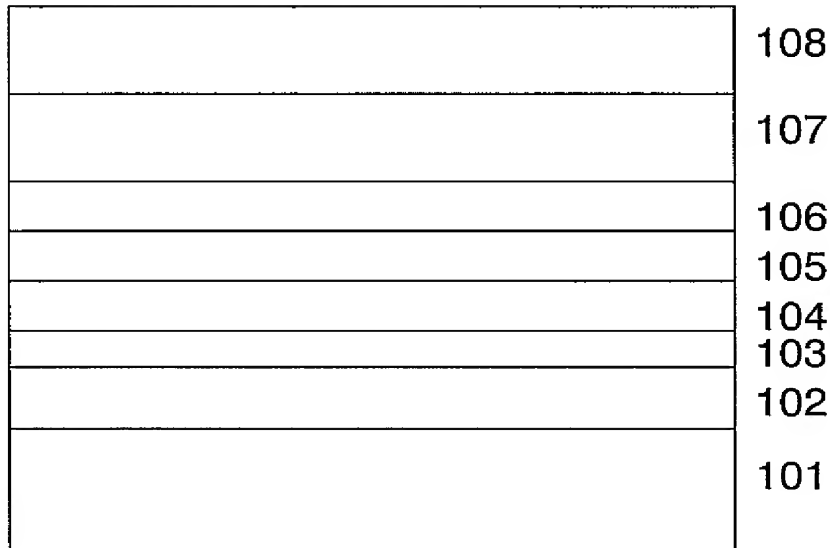


- 【図 5】ウエハ表面付着有機物の保管圧力依存性を示すグラフである。
- 【図 6】保管圧力 3 Torr 時の基板表面吸着有機量のチャンバに流す N<sub>2</sub> ガス流量依存性を示すグラフである。
- 【図 7】 $7.5 \times 10^{-8}$  Torr の真空状態における基板表面吸着有機物量の時間依存性を示すグラフである。
- 【図 8】エイコサン (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) を固着させた SiO<sub>2</sub> 付シリコン基板を設置した圧力  $7.5 \times 10^{-8}$  Torr のチャンバ内での四重極質量分析計で計測される質量数 28、43、57 のイオン電流の温度依存性を示すグラフである。
- 【図 9】温度一定にしてチャンバ内圧力を N<sub>2</sub> ガスで変化させた時の、四重極質量分析計の質量数 28、43、57 のイオン電流の圧力依存性を示すグラフである。
- 【図 10】 $7.5 \times 10^{-8}$  Torr の真空雰囲気大気下におけるエイコサン (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) の解離分子である質量数 43、57 の四重極質量分析計のイオン電流の温度依存性を示すグラフである。
- 【図 11】チャンバ内圧力を 90 Torr、10 Torr、3 Torr に変えた時の C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> 分子の基板表面吸着量の時間依存性を示すグラフである。
- 【図 12】C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> 分子の特性を示すグラフであり、(a) は基板表面吸着の表面平衡吸着量、(b) は吸着時定数の圧力依存性を示すグラフである。
- 【図 13】基板表面の曝露時間を 1 分から 400 分まで 7 種類変えた時の C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> 分子の基板表面吸着量の圧力依存性を示すグラフである。
- 【図 14】(a)、(b)、および (c) はそれぞれ室温大気圧下で基板表面に吸着する直鎖のヒドロカーボン、フタル酸エステル、および環状シロキサン の吸着量の分子量依存性を示すグラフである。
- 【図 15】減圧蒸着装置のガス排気系の構成を示す概略図である。
- 【図 16】チャンバ圧力とチャンバに流すガス流量の関係を示すグラフである。
- 【図 17】(a) および (b) はそれぞれ Alq<sub>3</sub> の分子構造と NPD の分子構造を示す図である。
- 【図 18】Alq<sub>3</sub> 分子の解離評価する実験系の概略構成を示す図である。
- 【図 19】(a) および (b) はそれぞれ蒸発した Alq<sub>3</sub> の FT-IR 吸収スペクトルと固体状 Alq<sub>3</sub> の FT-IR 吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 20】水分子 (H<sub>2</sub>O)、CO<sub>2</sub> ガスの FT-IR 吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 21】Alq<sub>3</sub> の IR スペクトル同定を示すグラフである。
- 【図 22】各 Alq<sub>3</sub> ピークの温度依存性を示すグラフである。
- 【図 23】(a) および (b) はそれぞれ気相、固相での NPD の赤外吸収スペクトラム比較を示すグラフである。
- 【図 24】NPD 分子の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 25】各 NPD ピークの蒸発皿の温度依存性を示すグラフである。
- 【図 26】有機膜成膜装置の概略構成を示す断面図である。
- 【図 27】種々の水における Cu 溶出量を説明するグラフである。
- 【図 28】温度制御用冷却水循環システムの構成を説明する図である。
- 【図 29】冷却管の形状を説明する図である。
- 【図 30】温度制御用冷却水循環システムの構成を説明する図である。
- 【図 31】有機物分子吹き出し装置部の断面を示す図である。
- 【図 32】基板上向き型有機膜成膜装置の構成を示す図である。
- 【図 33】基板横向き型有機膜成膜装置の構成を示す図である。
- 【図 34】Xe、Kr ガス回収循環システムを備えた有機膜成膜装置の構成を示す図である。
- 【図 35】Kr 循環供給装置の構成を示す図である。
- 【図 36】Xe 循環供給装置の構成を示す図である。
- 【図 37】Ar/Kr 循環供給装置の構成を示す図である。
- 【図 38】Ar/Xe 循環供給装置の構成を示す図である。

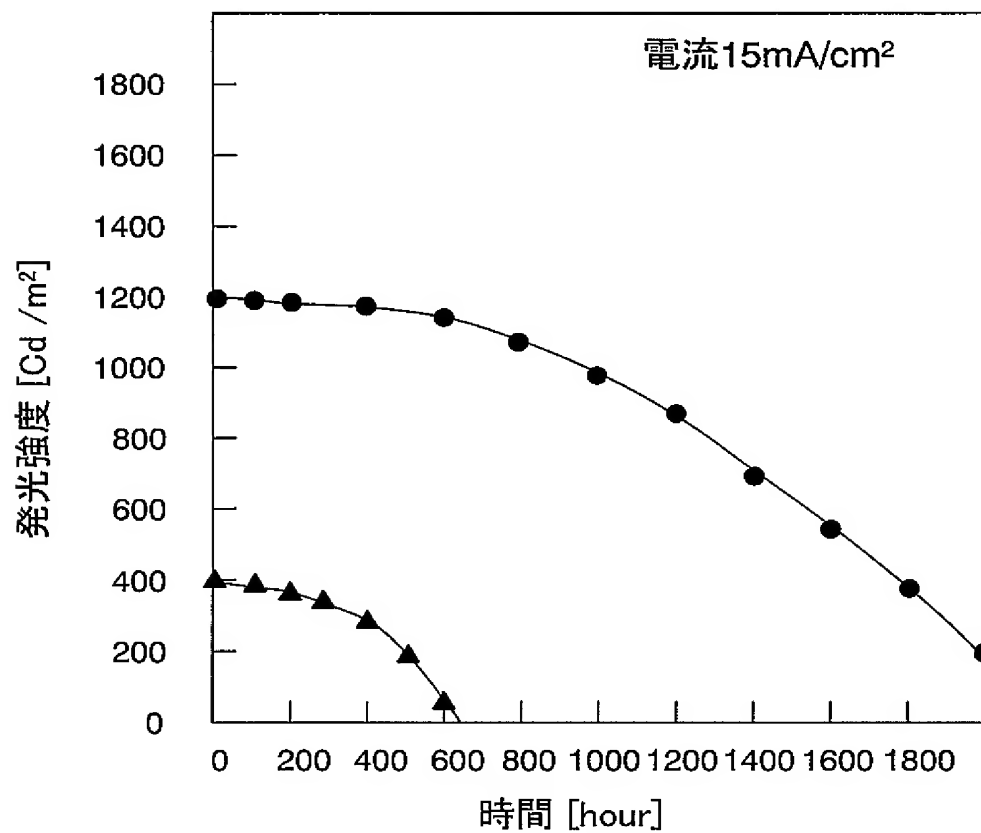
【図 3 9】（a）および（b）はそれぞれ気体浮上搬送装置の構成を示す断面図および斜視図である。

【図 4 0】成膜装置の断面を概略的に説明する模式図である。

### 緑色発光OLEDの断面構造

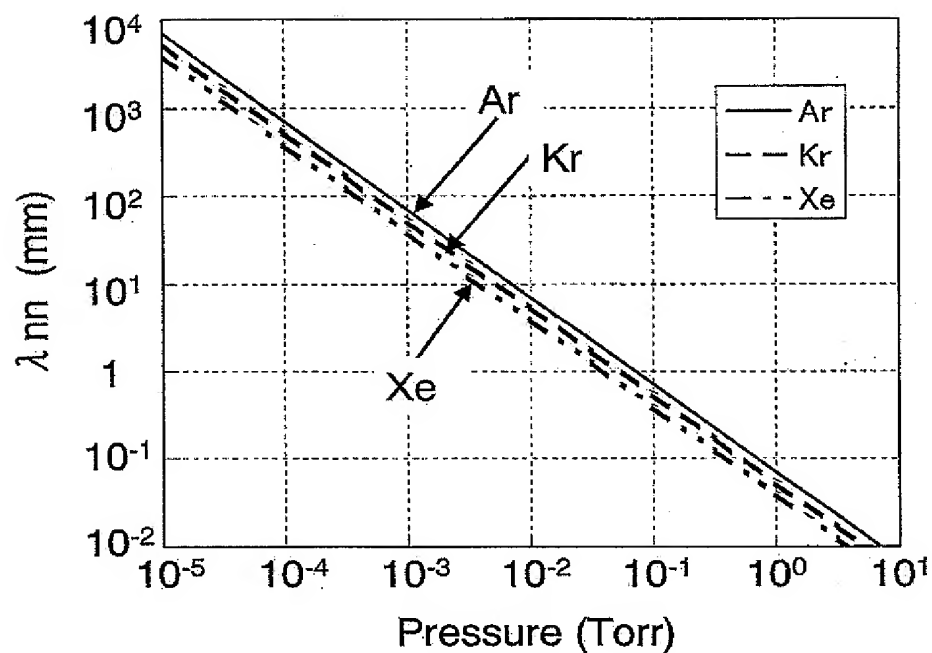


### OLEDの発光強度の時間依存性



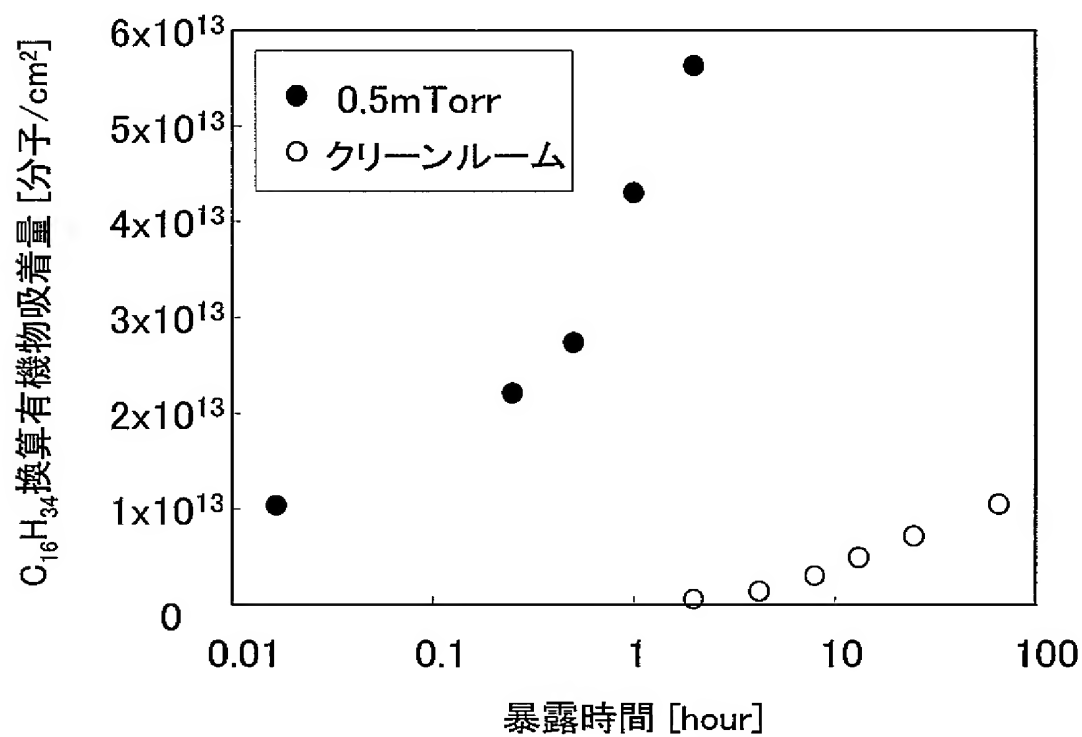
【図 3】

中性ガス原子の平均自由行程



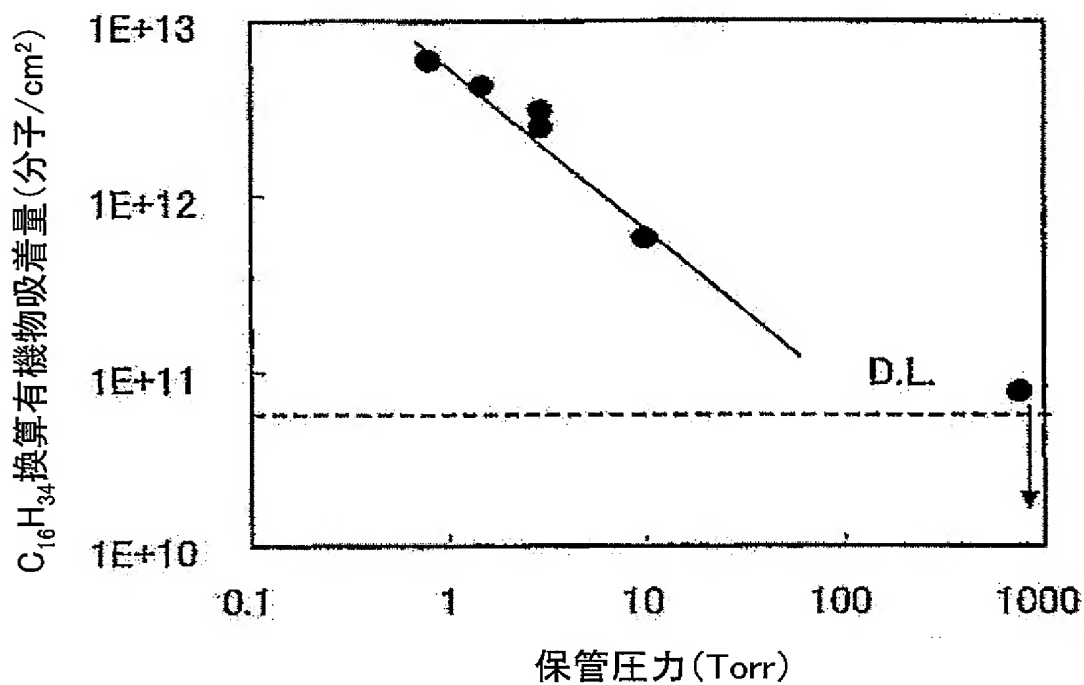
【図 4】

減圧装置内及びクリーンルーム放置基板表面吸着有機物量の時間依存性



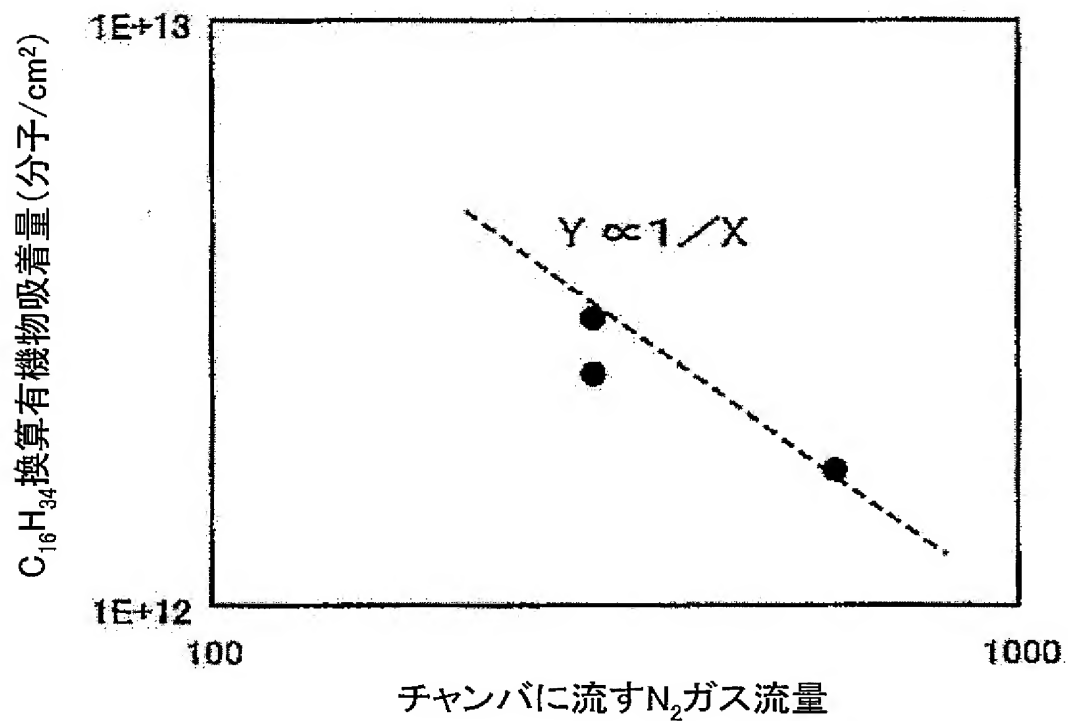
【図 5】

ウエハ表面付着有機物の保管圧力依存性  
(保管時間60分、室温)



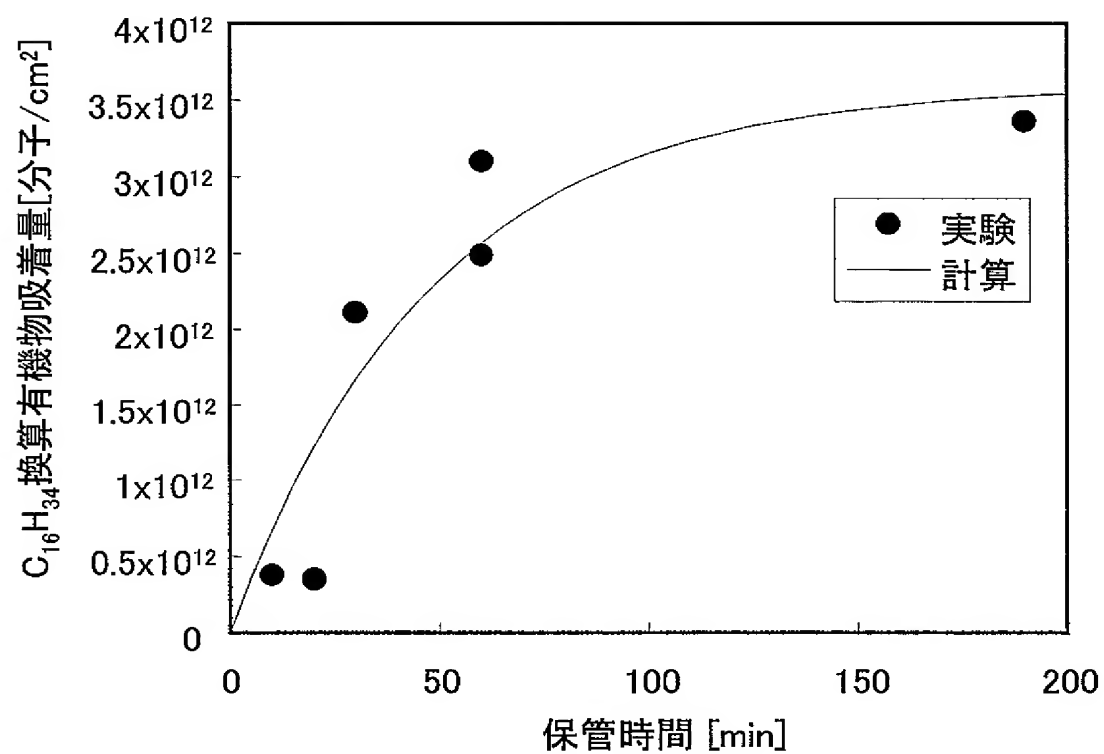
【図 6】

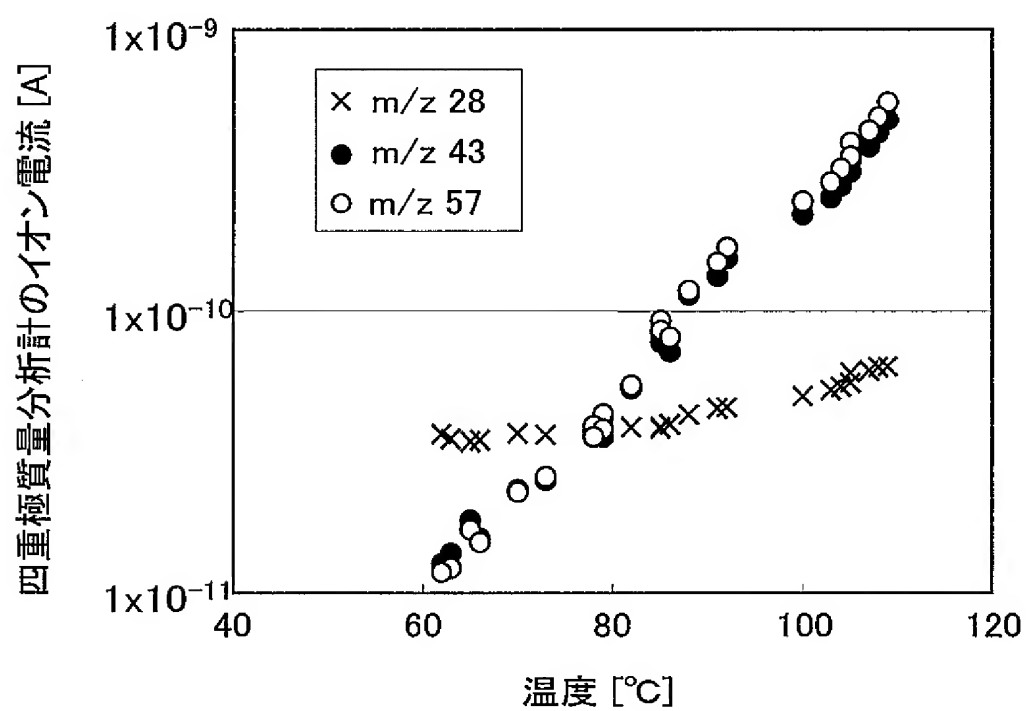
保管圧力3Torr時の基板表面吸着有機量の  
チャンバに流すN<sub>2</sub>ガス流量依存性



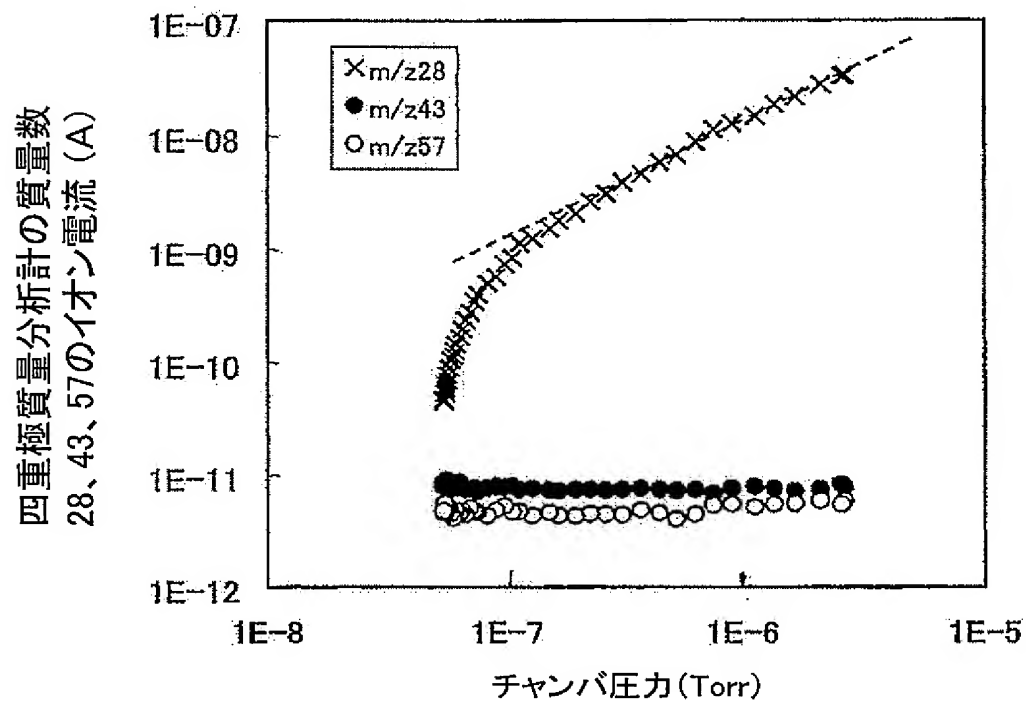
【図 7】

$7.5 \times 10^{-8}$  Torr の真空状態における基板表面吸着有機物量の時間依存性  
(ガス流量ゼロ) ●実験値 —計算値



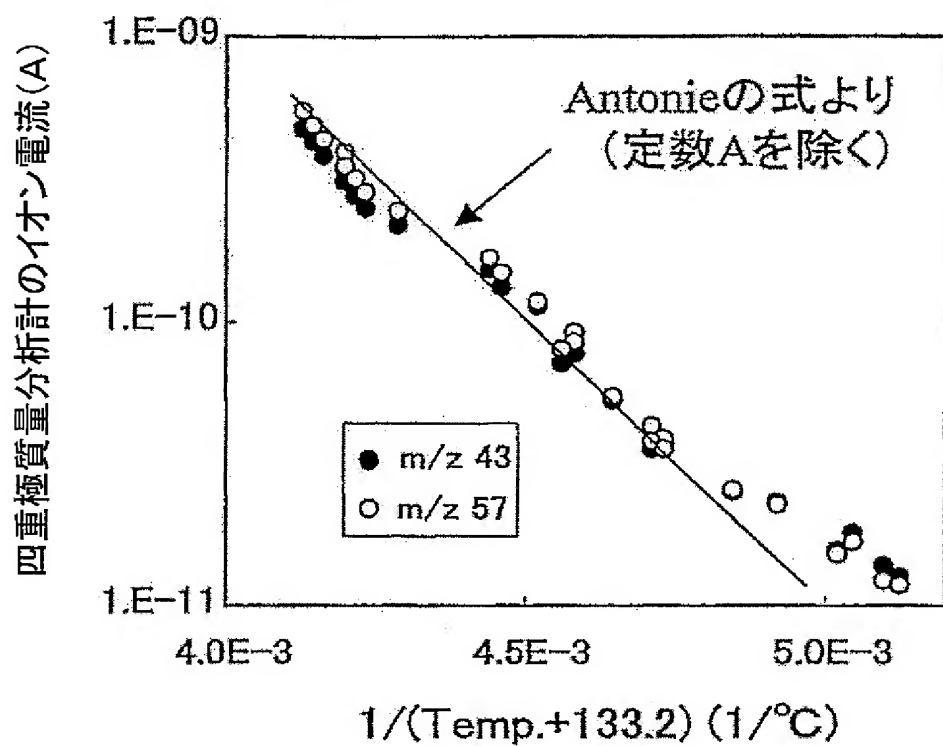


温度一定にしてチャンバ内圧力を $N_2$ ガスで変化させた時の、  
四重極質量分析計の質量数28、43、57のイオン電流の圧力依存性

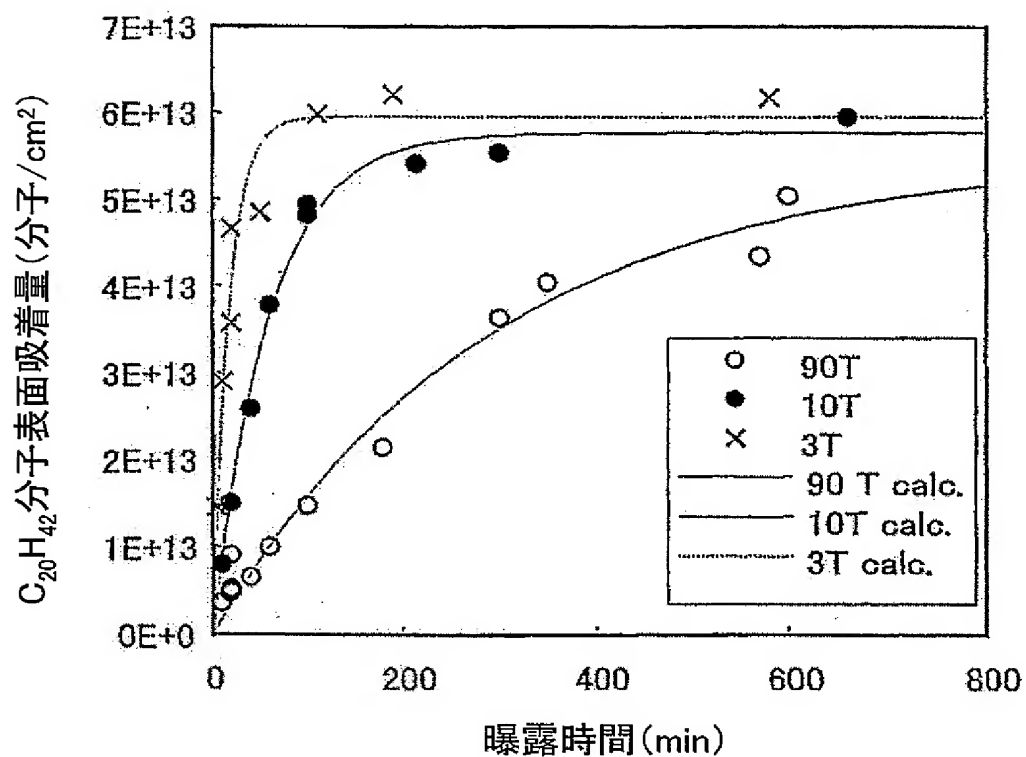




7.5 × 10<sup>-8</sup>Torrの真空雰囲気大気下における  
エイコサン(C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>)の解離分子である質量数43、57  
の四重極質量分析計のイオン電流の温度依存性

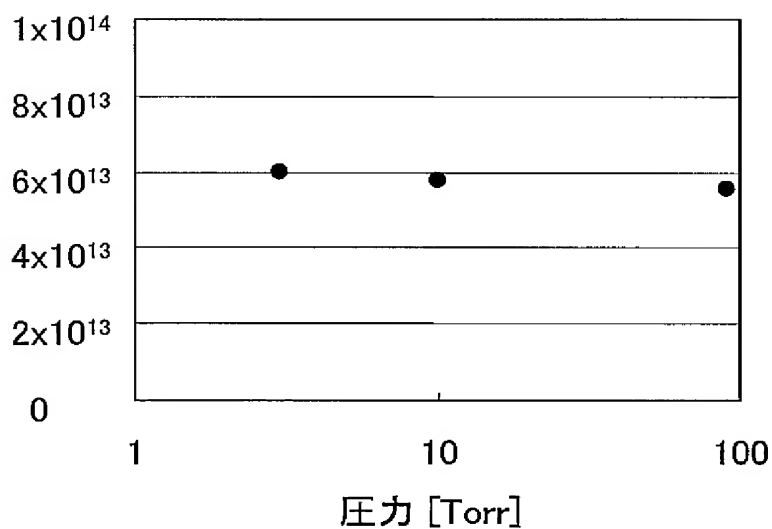


チャンバ内圧力を90Torr、10Torr、3Torrに変えた時の  
 $C_{20}H_{42}$ 分子の基板表面吸着量の時間依存

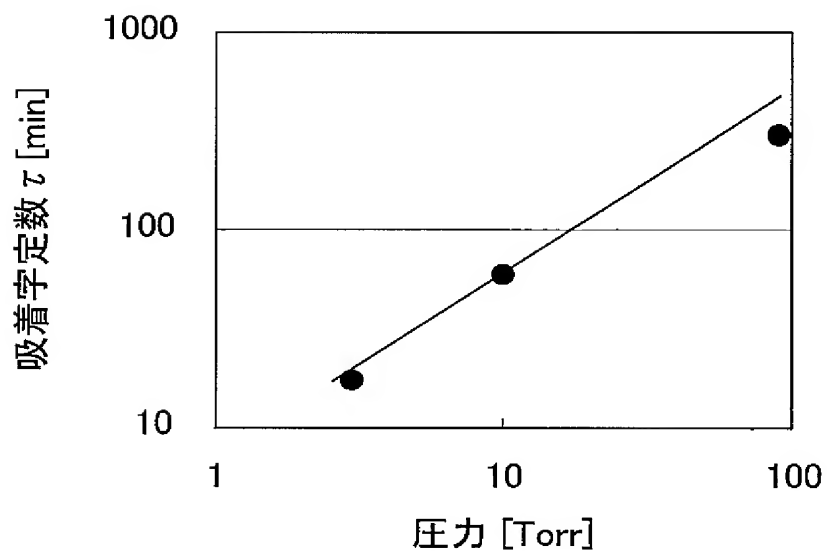


$C_{20}H_{42}$ 分子の特性 $C_{20}H_{42}$ 分子の基板表面平衡吸着量[分子/cm<sup>2</sup>]

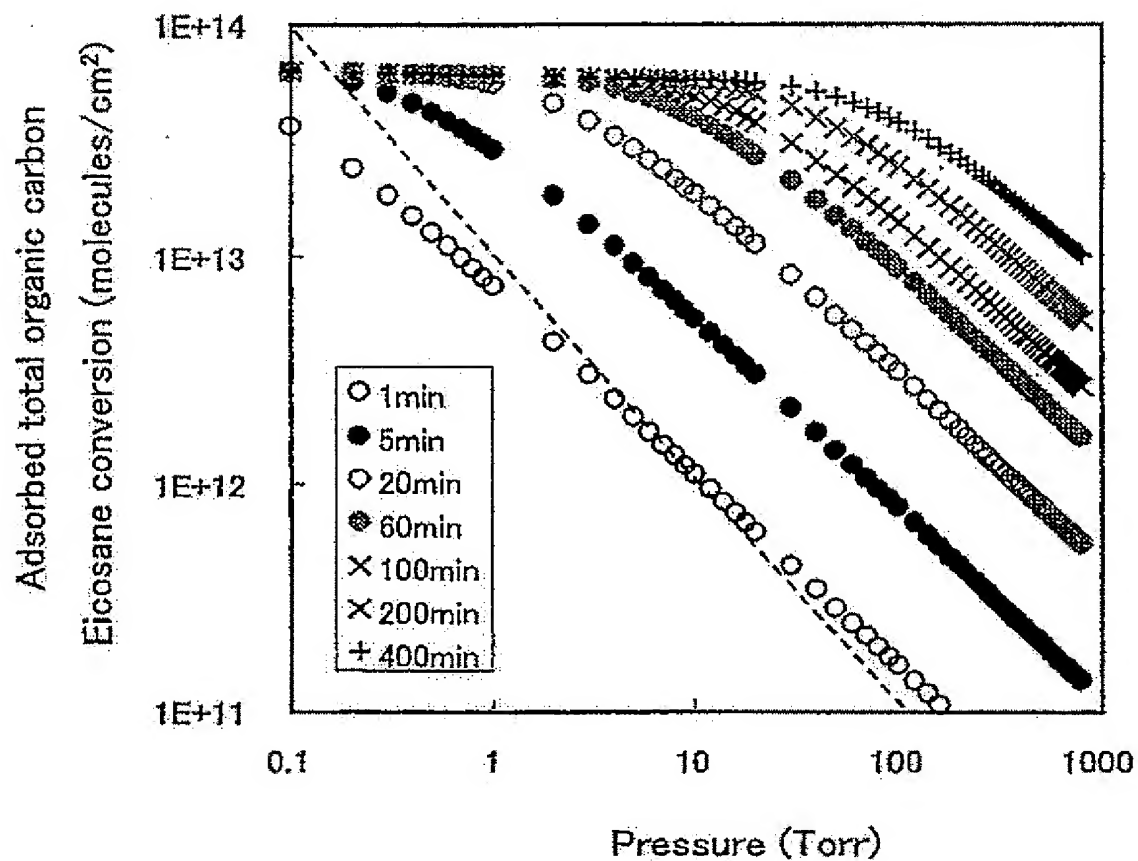
(a) 基板表面吸着の表面平衡吸着量



(b) 吸着時定数の圧力依存性

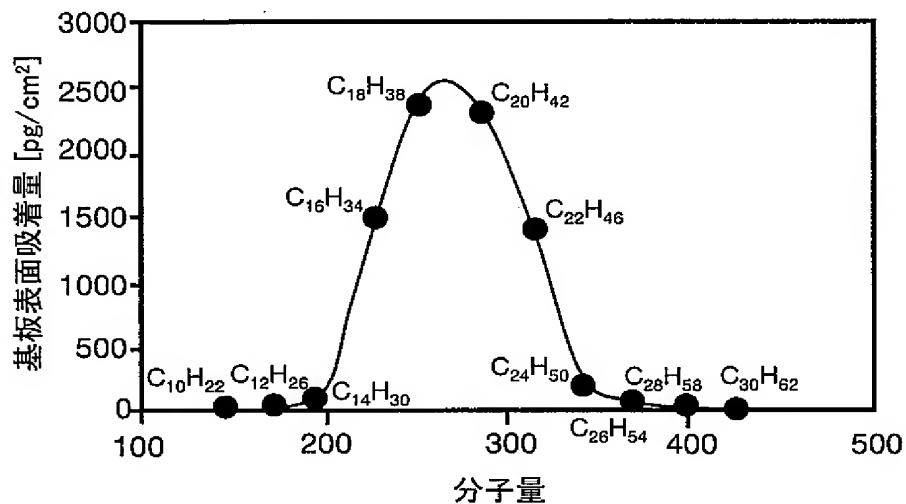


基板表面の曝露時間を1分から400分まで7種類変えた時の  
 $C_{20}H_{42}$ 分子の基板表面吸着量の圧力依存性

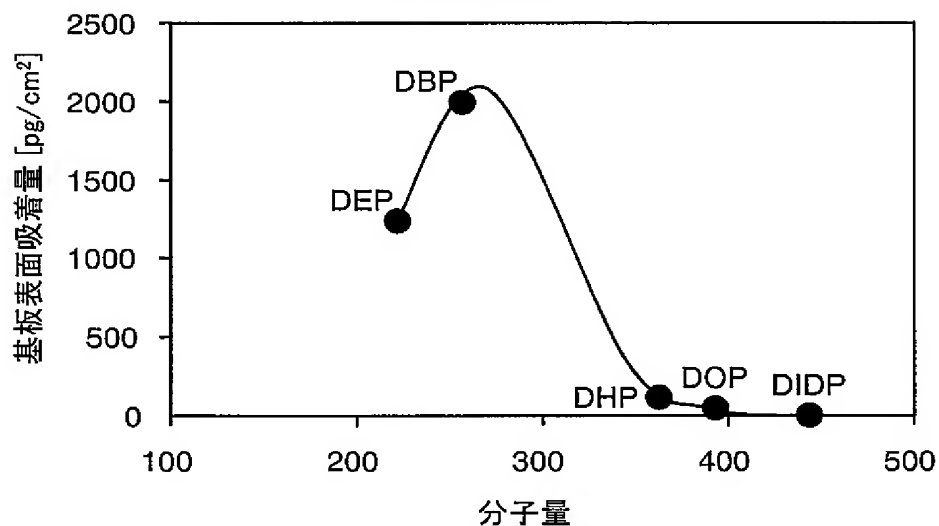


室温大気圧下で基板表面に吸着する(a)直鎖の hidrocarbon、  
(b)フタル酸エステル、(c)環状シロキサン

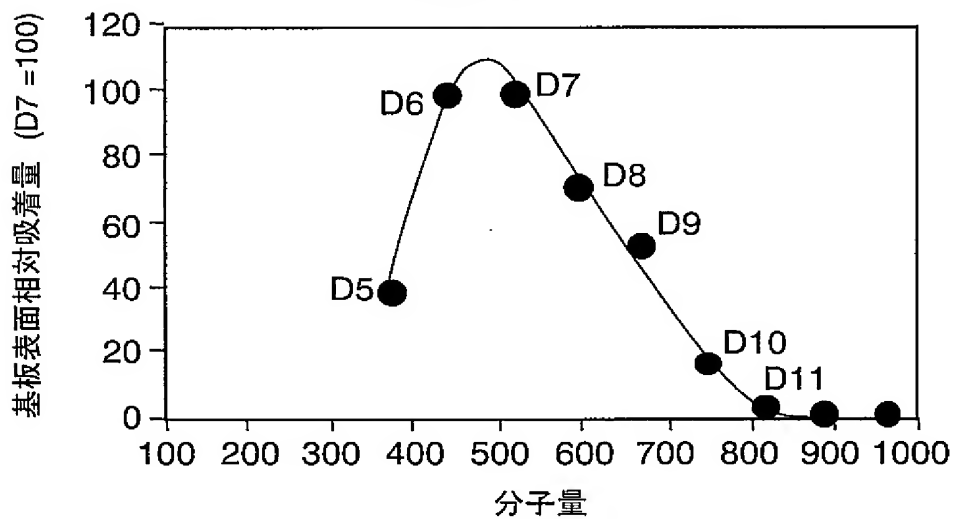
(a)直鎖の hidrocarbon



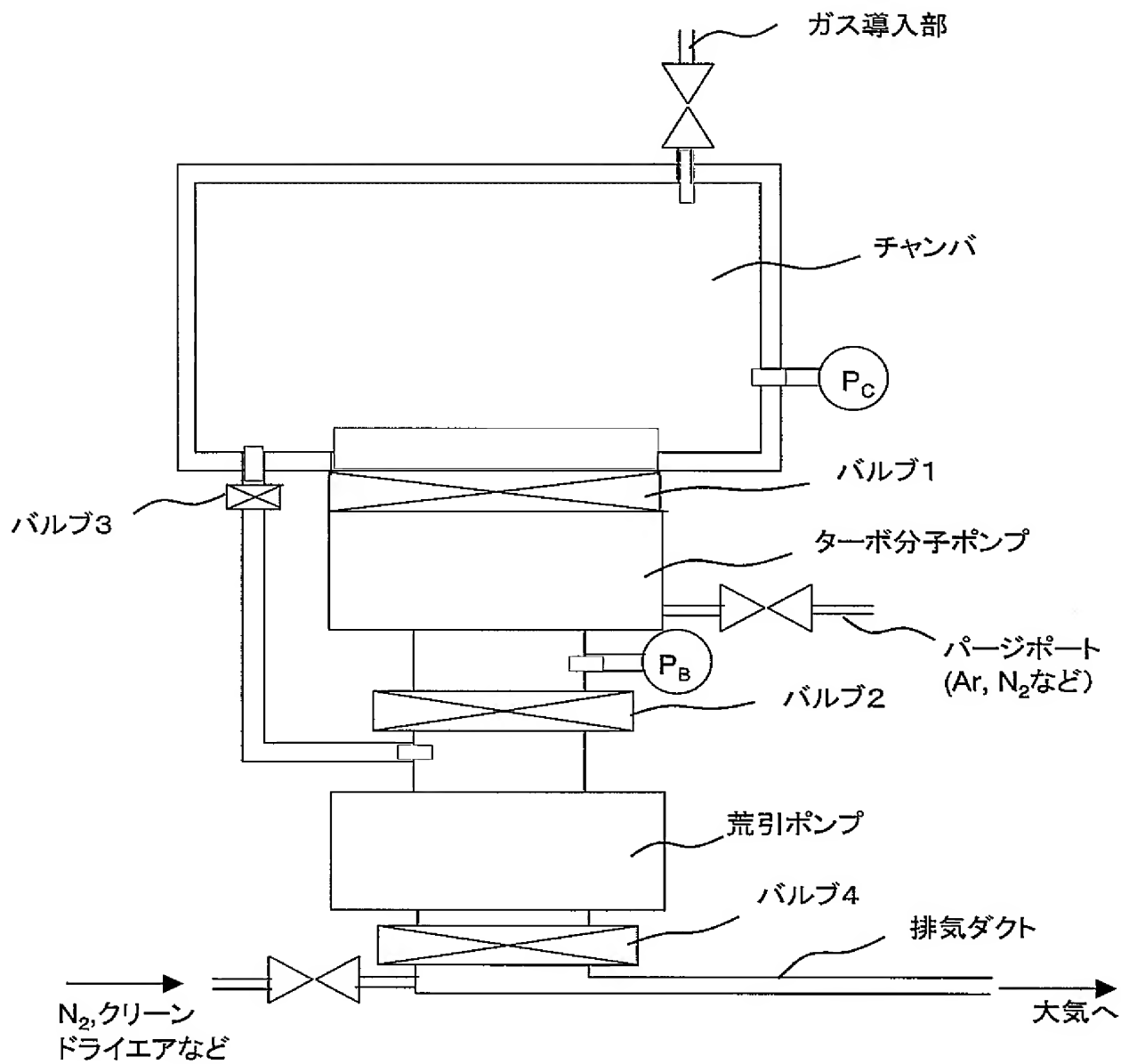
(b)フタル酸エステル



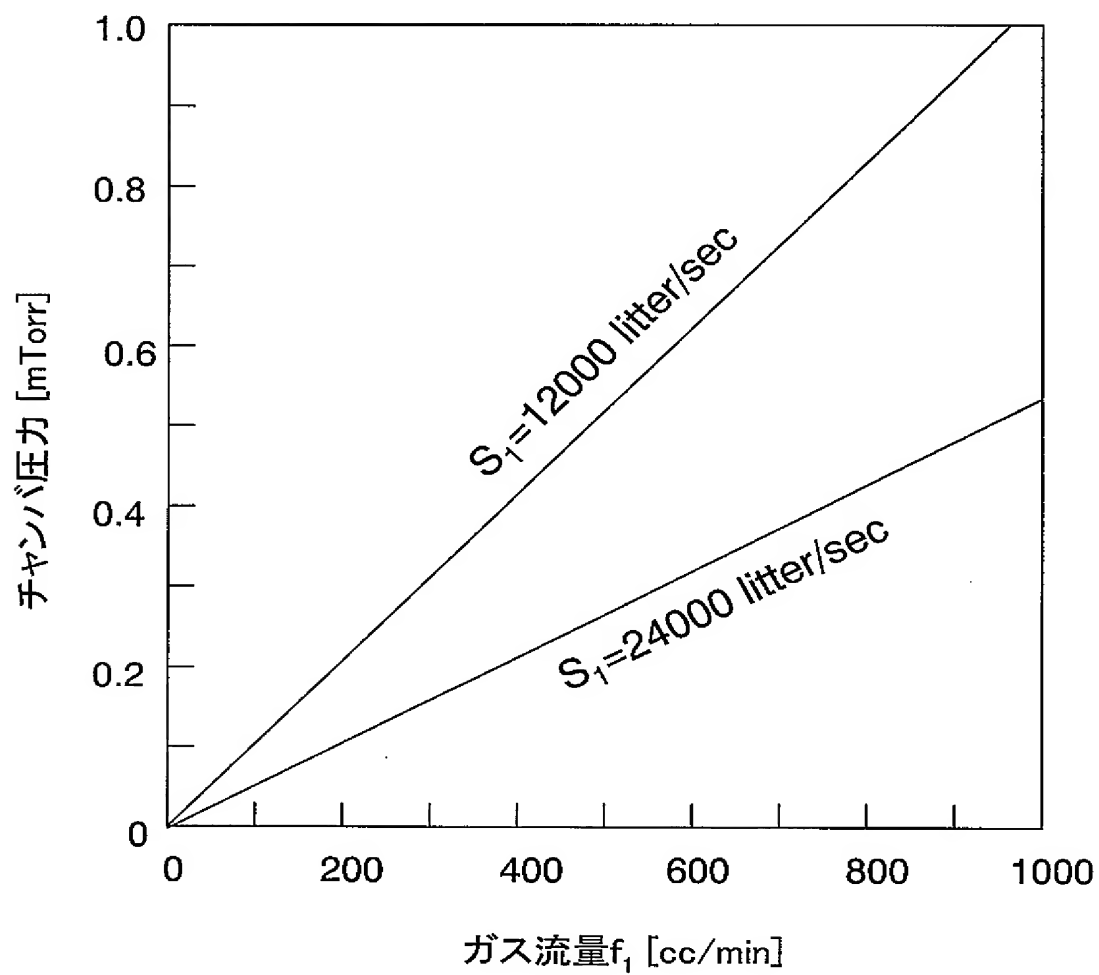
(c)環状シロキサン



# 減圧蒸着装置のガス排気系

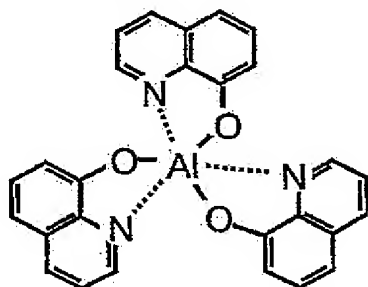


## チャンバ圧力とチャンバに流すガス流量の関係

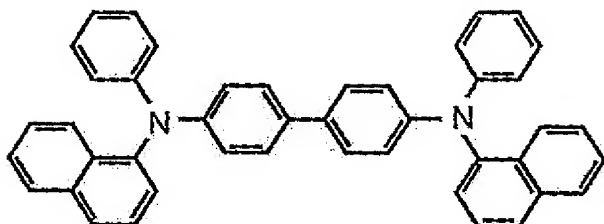


Alq3の分子構造(a)とNPDの分子構造(b)

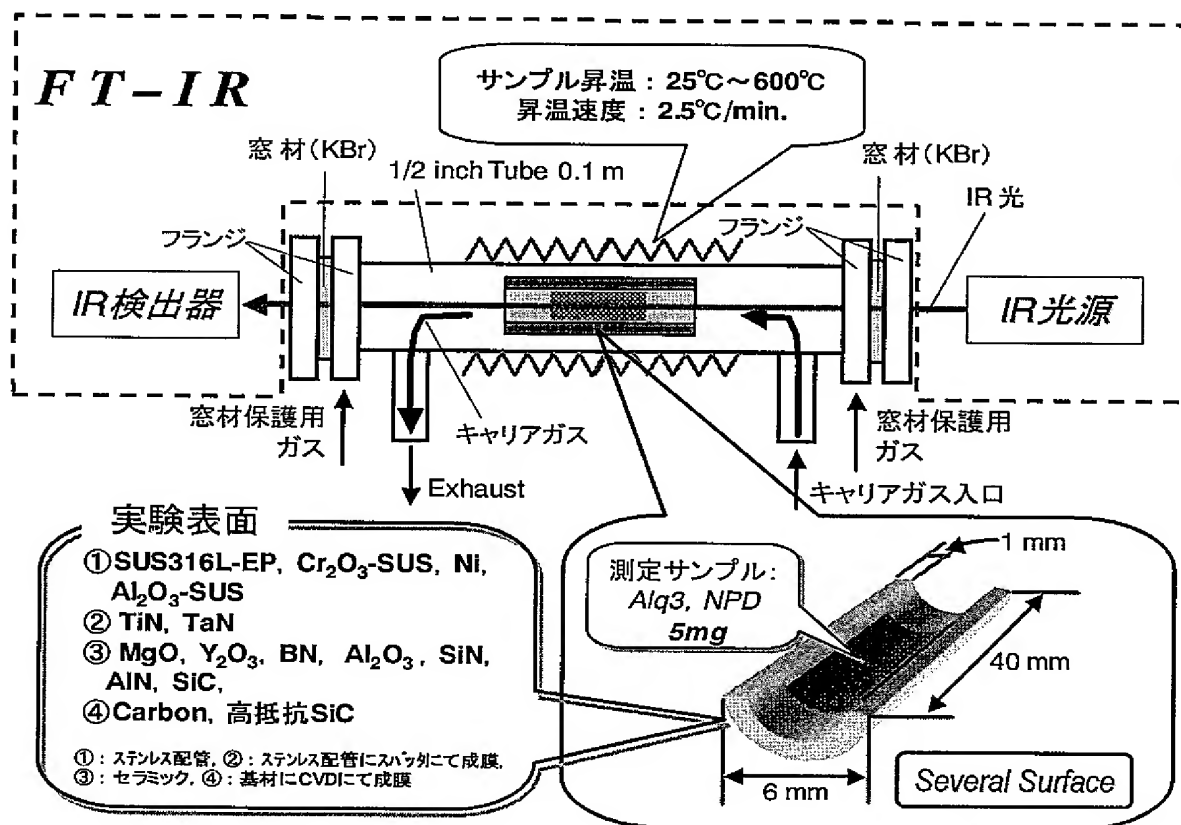
(a) Alq3:  $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$



(b) NPD:  $C_{44}H_{32}N_2$



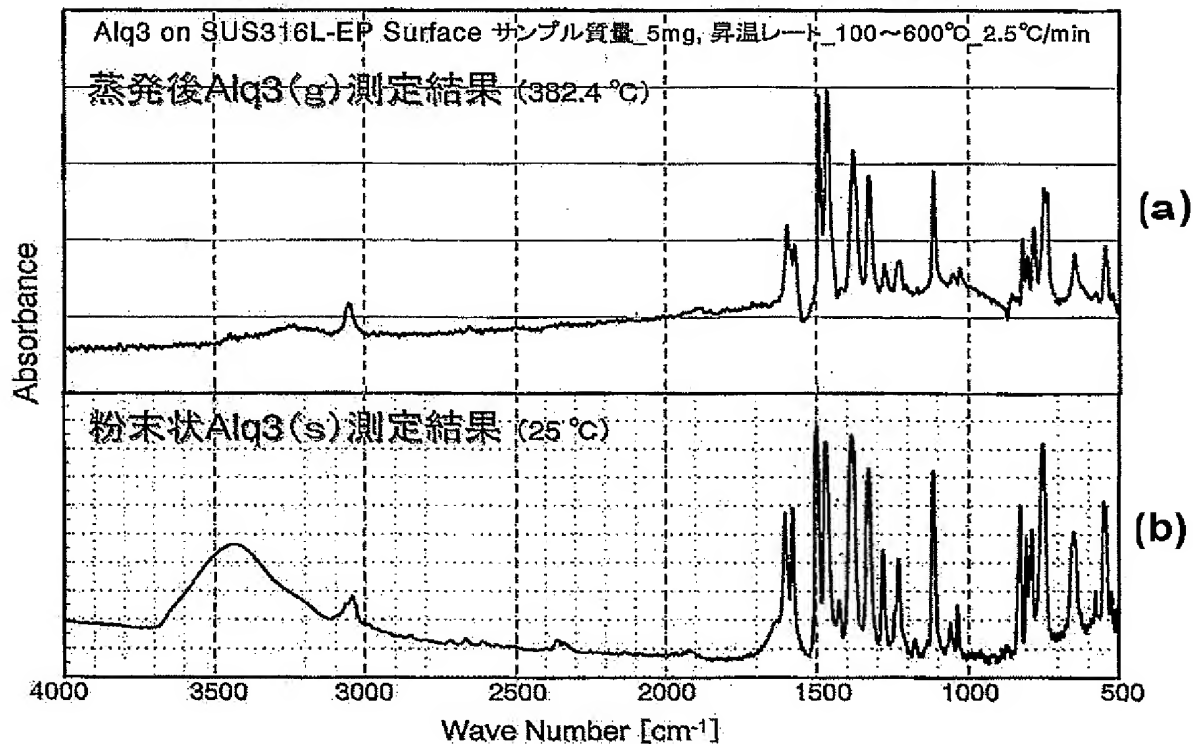
Alq3分子の解離評価する実験系の概略図



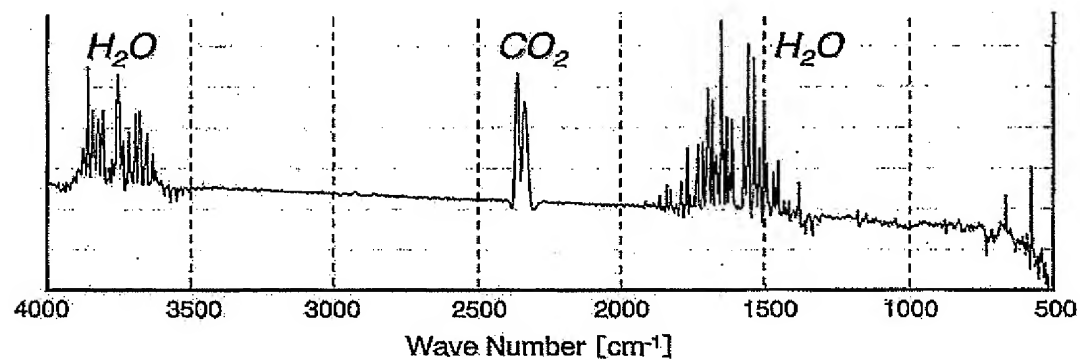


蒸発したAlq3のFT-IR吸収スペクトル(a)と  
固体状Alq3のFT-IR吸収スペクトル

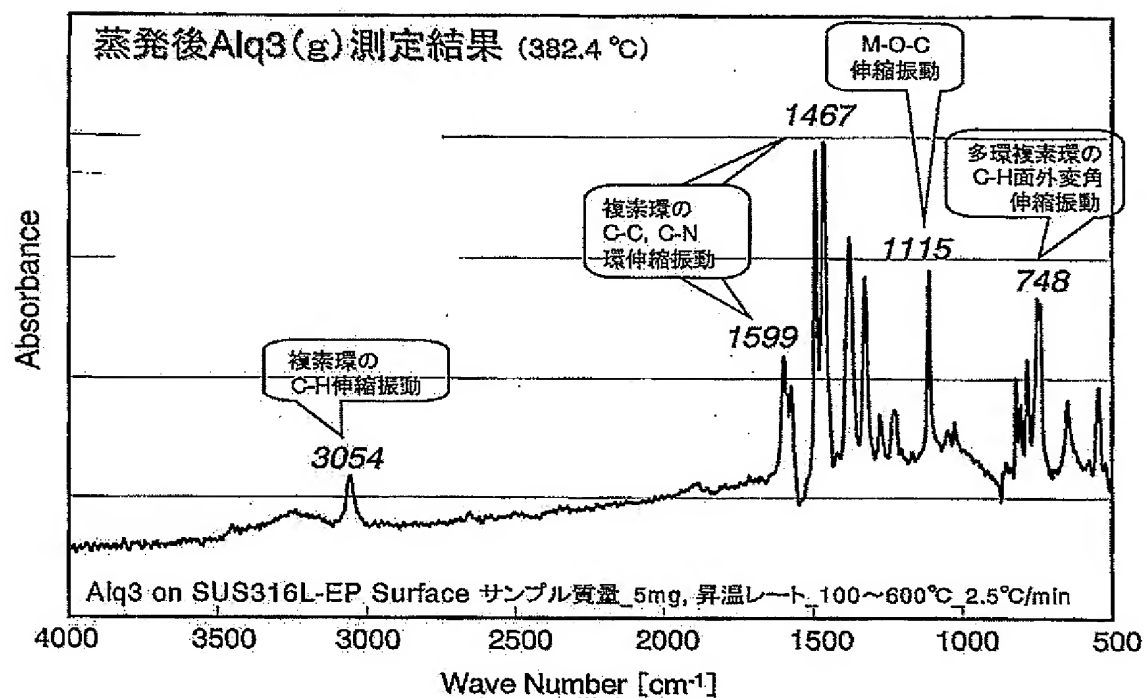
気相、固相でのAlq3のIRスペクトラム比較



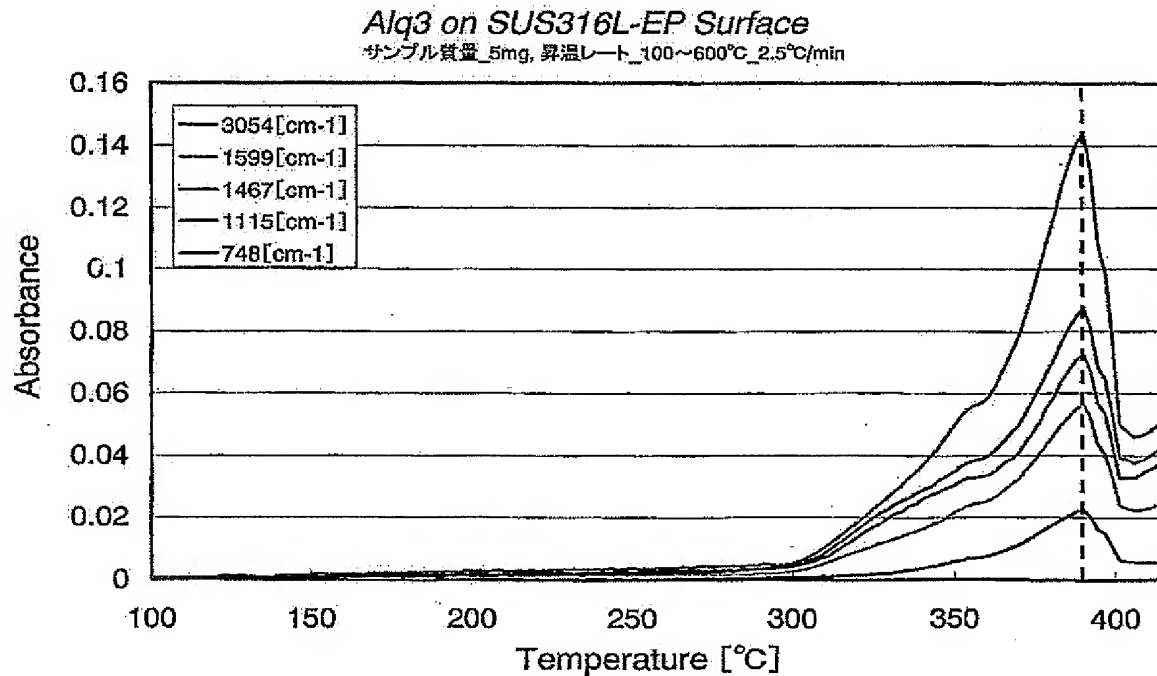
水分子(H<sub>2</sub>O)、CO<sub>2</sub>ガスのFT-IR吸収スペクトル



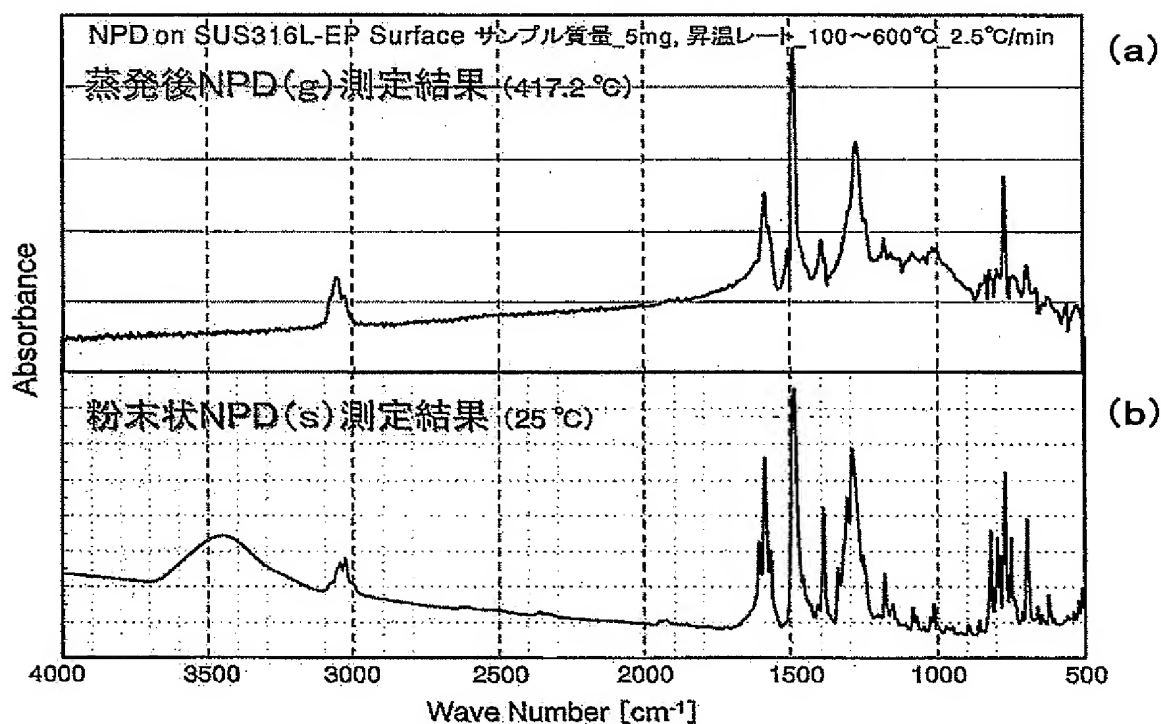
## Alq3のIRスペクトル同定



## 各Alq3ピークの温度依存性

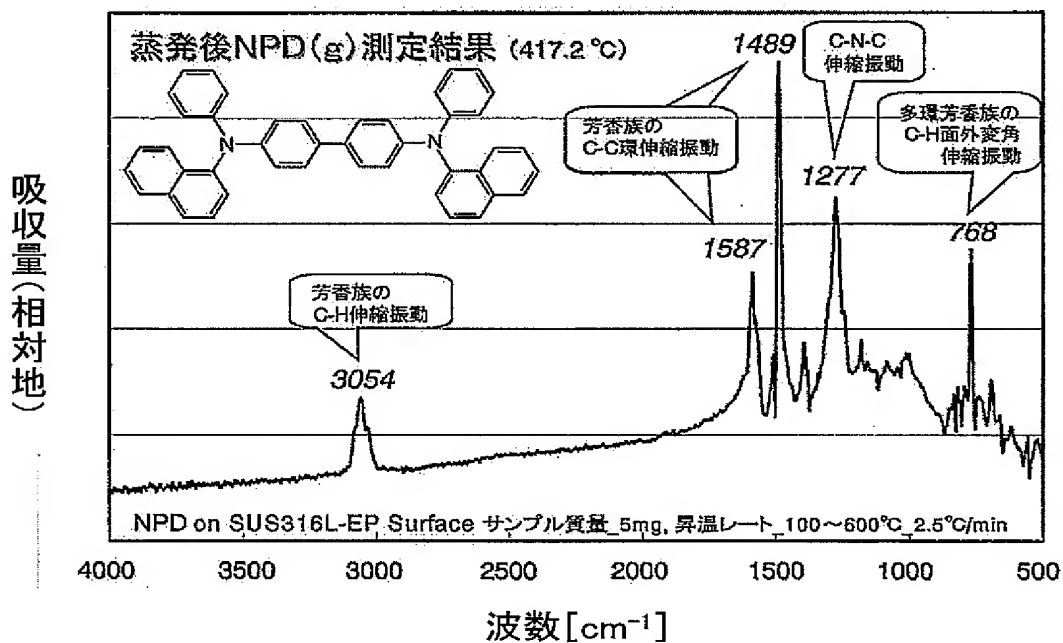


## 気相、固相でのNPDの赤外吸収スペクトラム比較

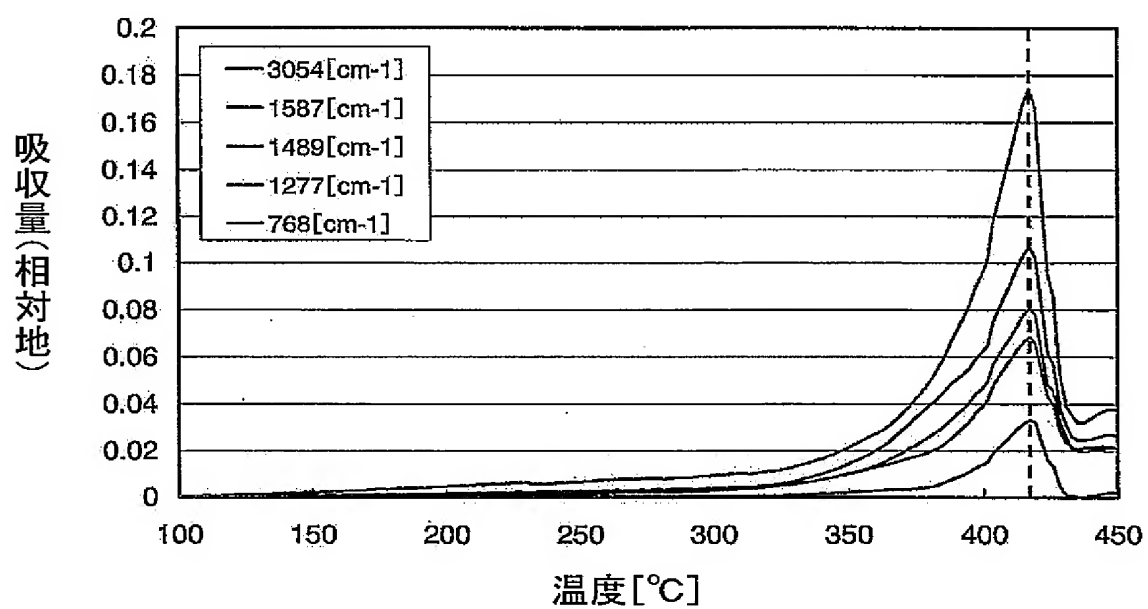


## NPD分子の赤外吸収スペクトル

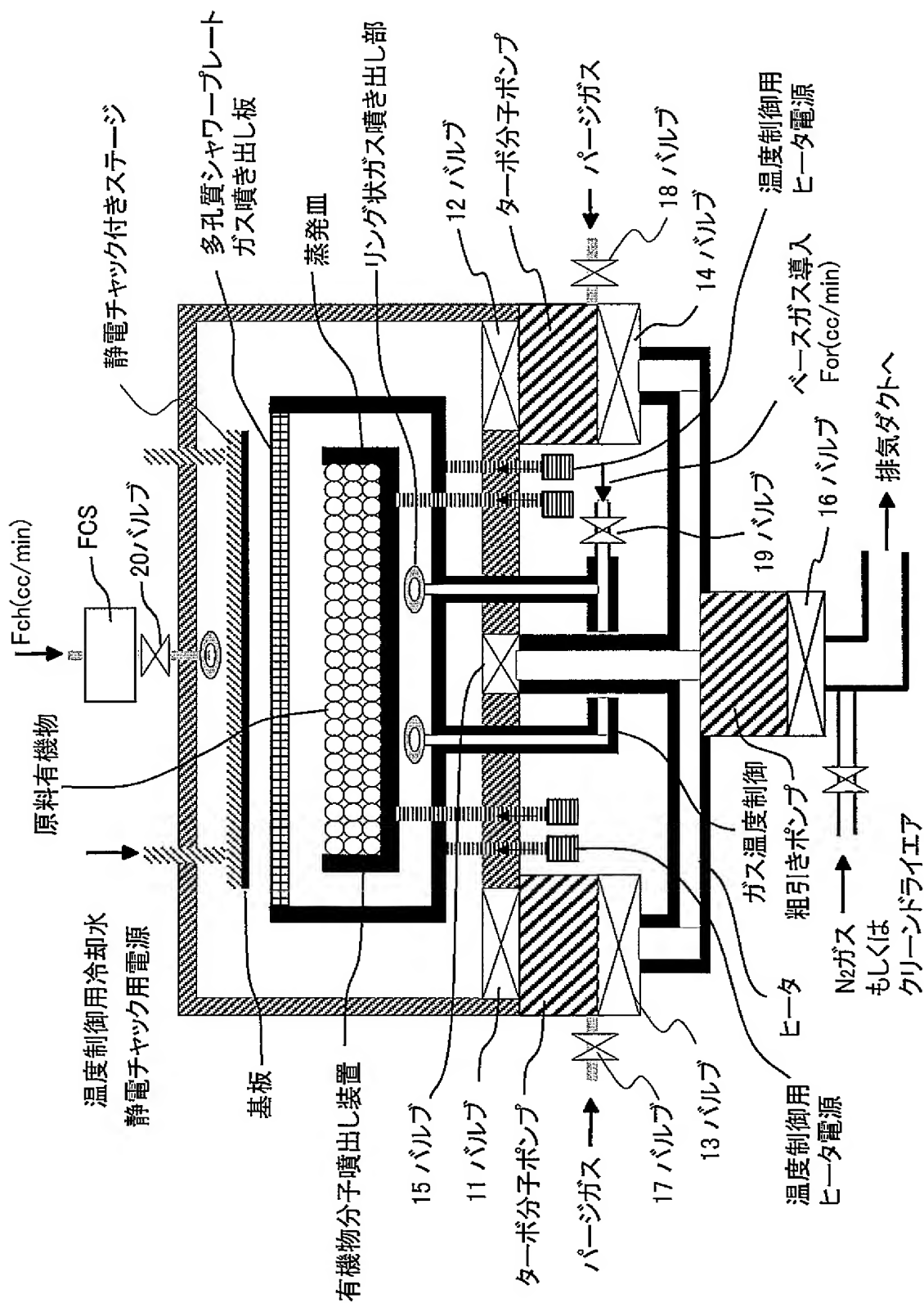
(電界研磨SUS316L表面を用いて417.2°Cで蒸発)



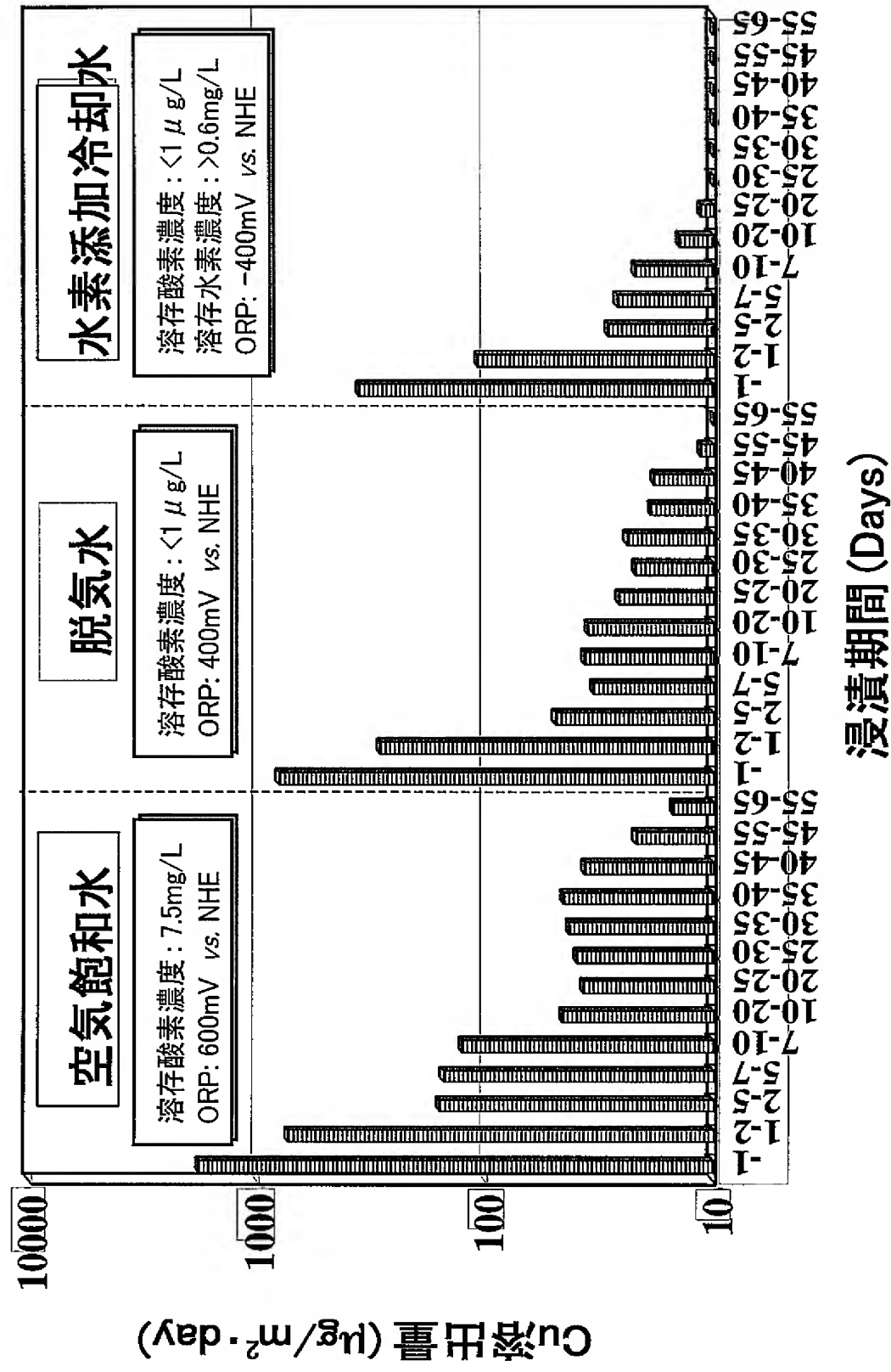
各NPDピークの蒸発皿の温度依存性



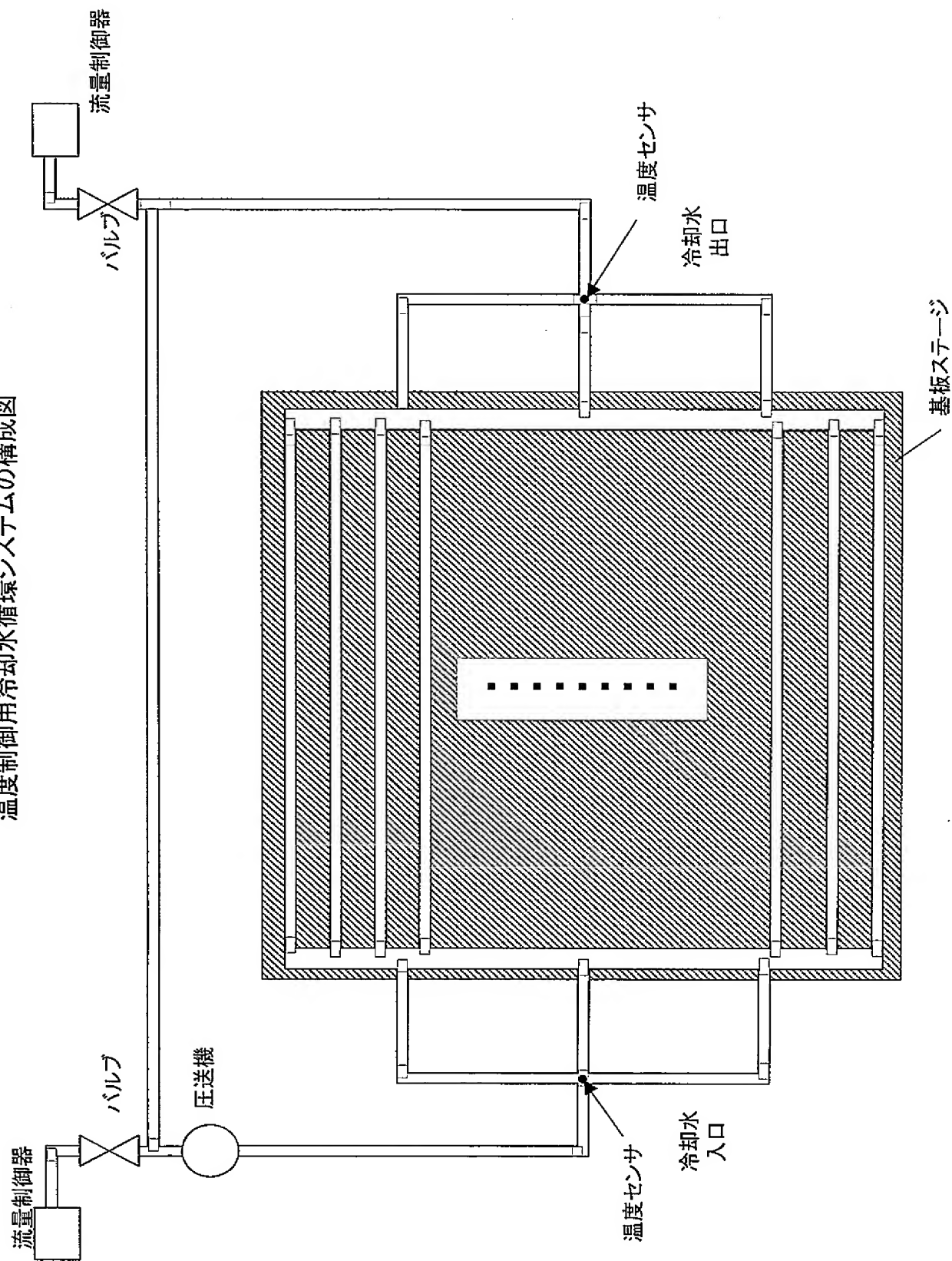
有機膜成膜装置の断面図



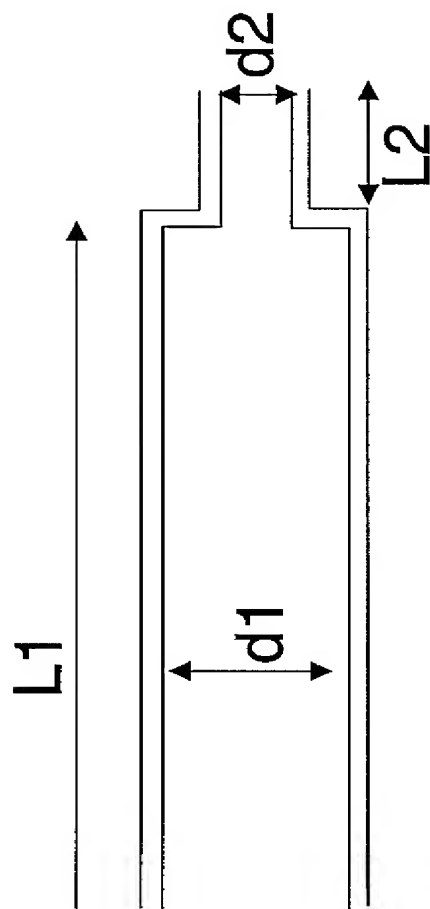
種々の水におけるCu溶出量



温度制御用冷却水循環システムの構成図

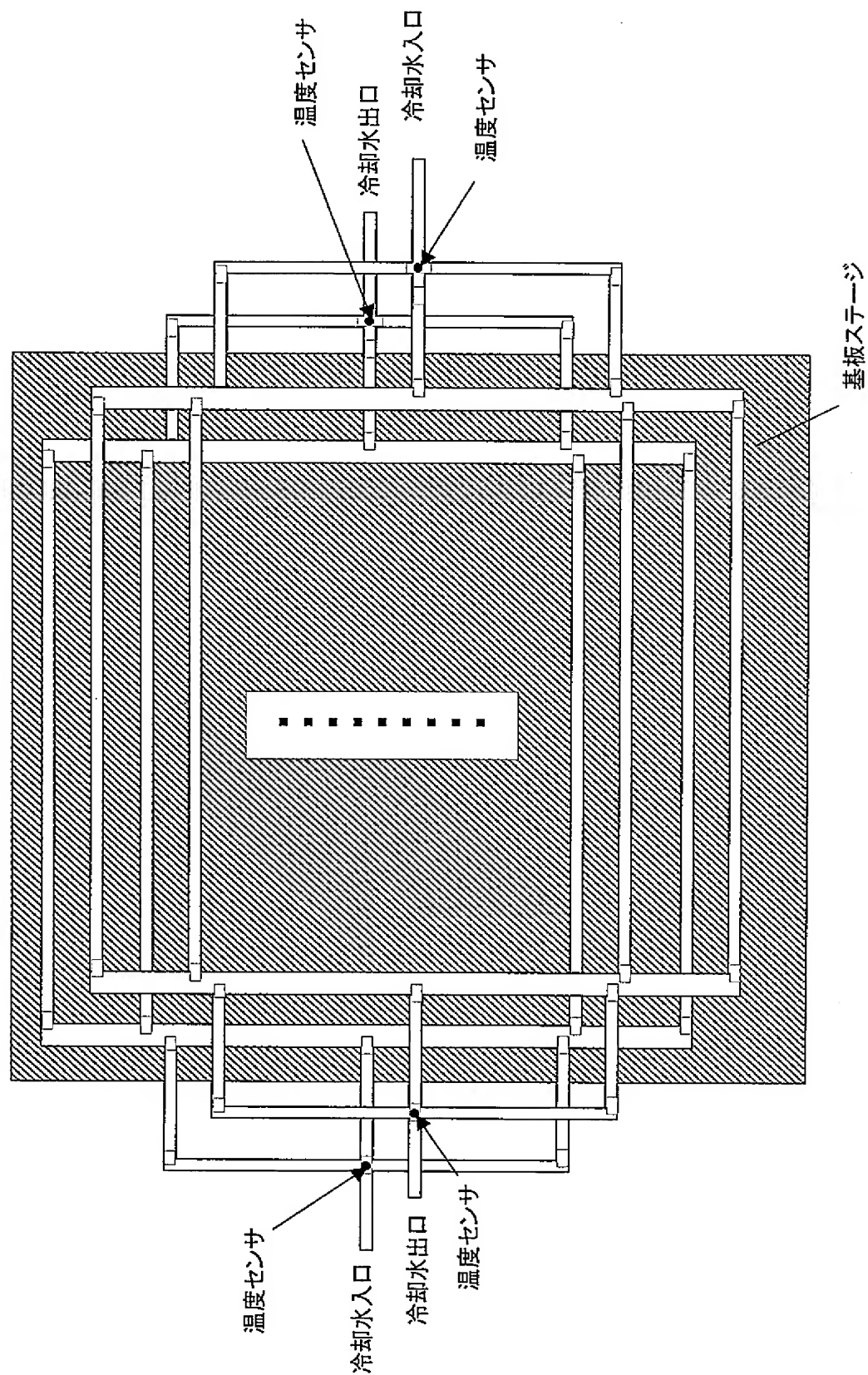


冷却水管の形状の説明図



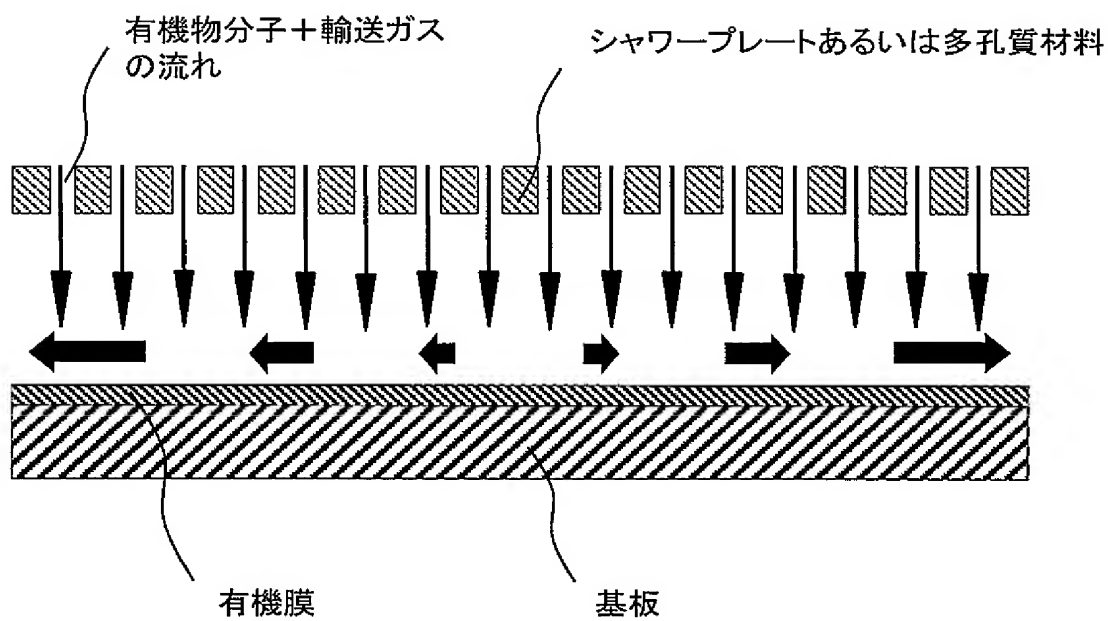


温度制御用冷却水循環システムの構成図



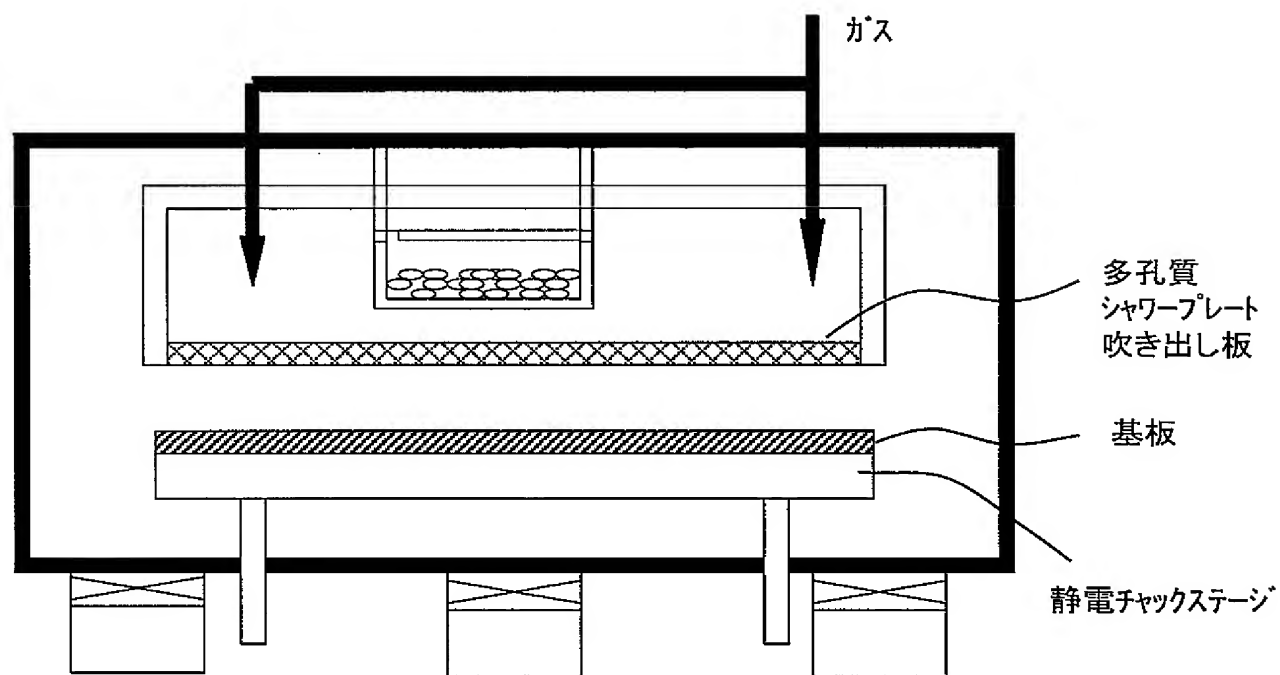
【図 3 1】

有機物分子吹き出し装置部の断面図

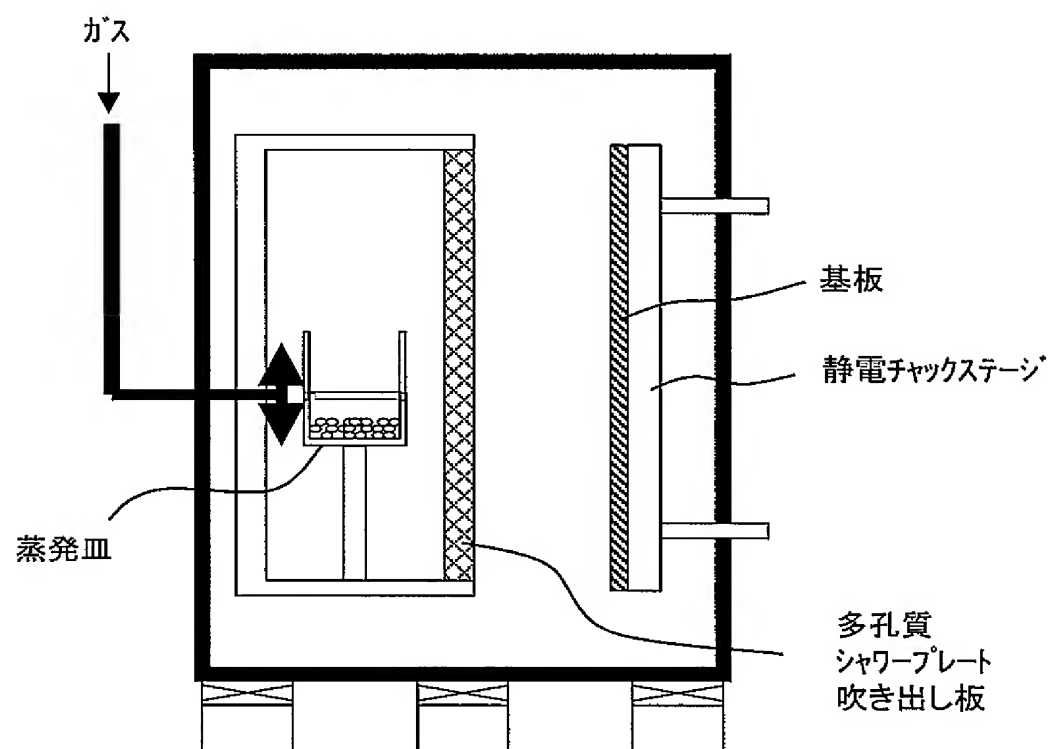


【図 3 2】

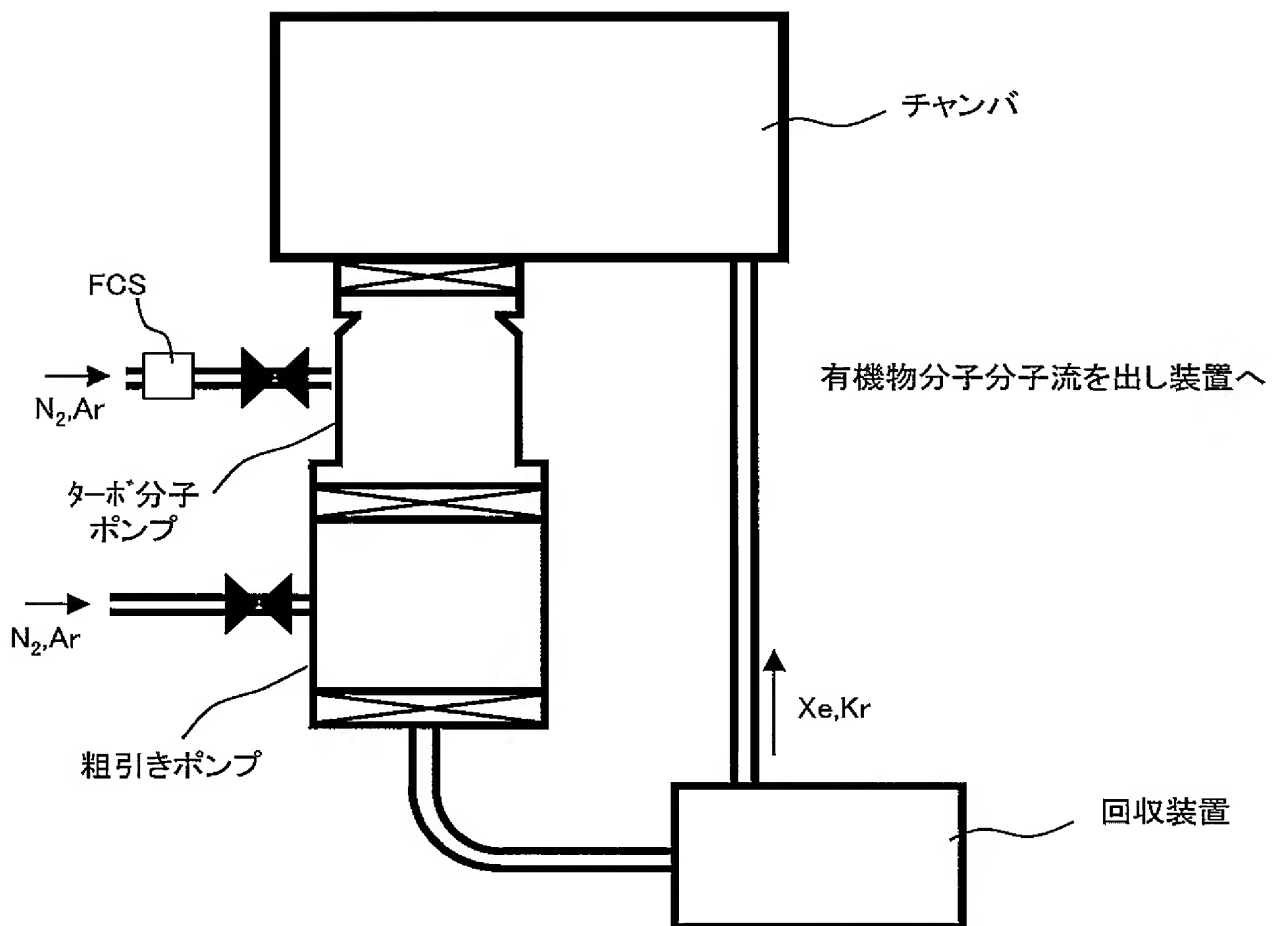
基板上向き型有機膜成膜装置



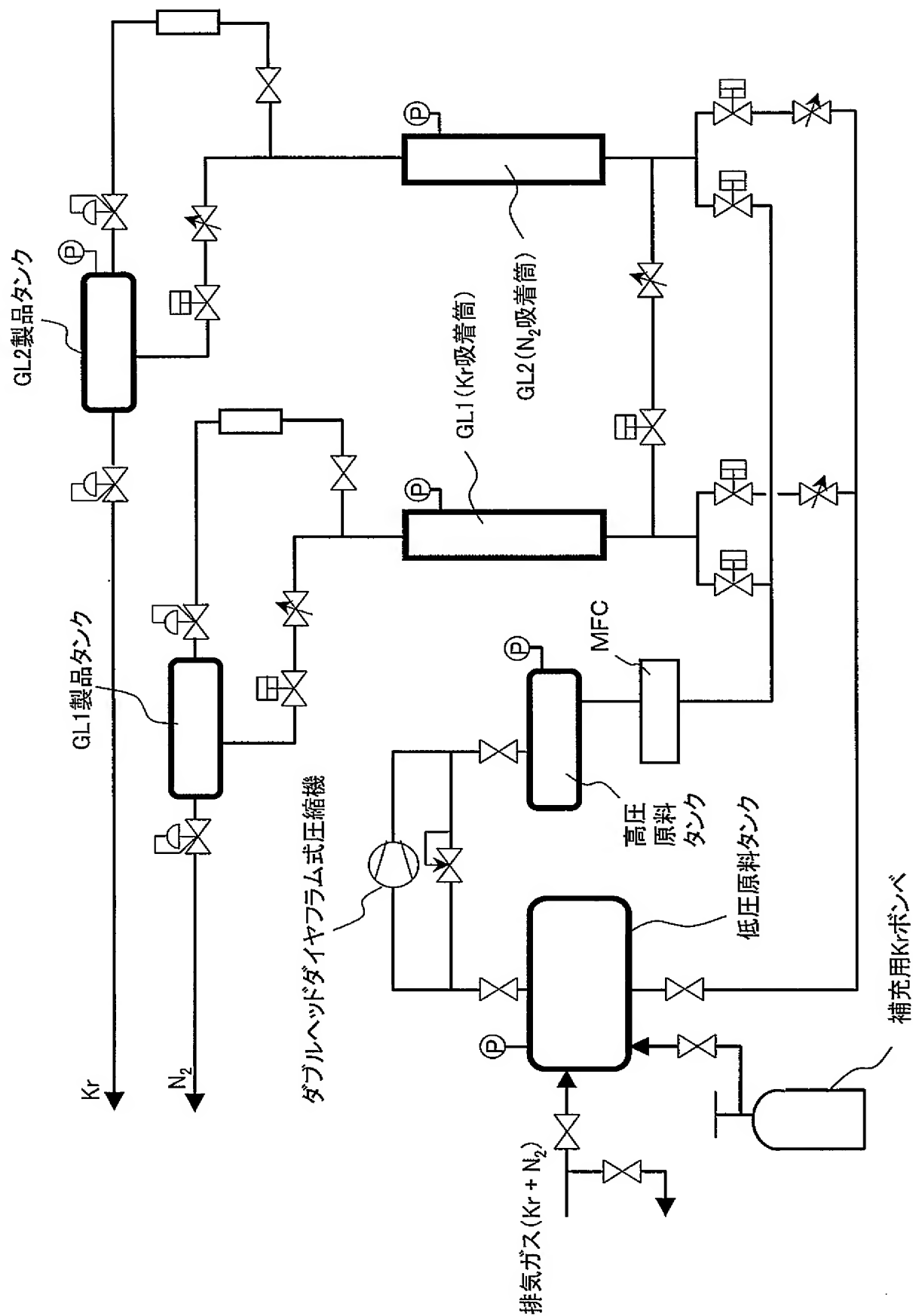
# 基板横向き型有機膜成膜装置



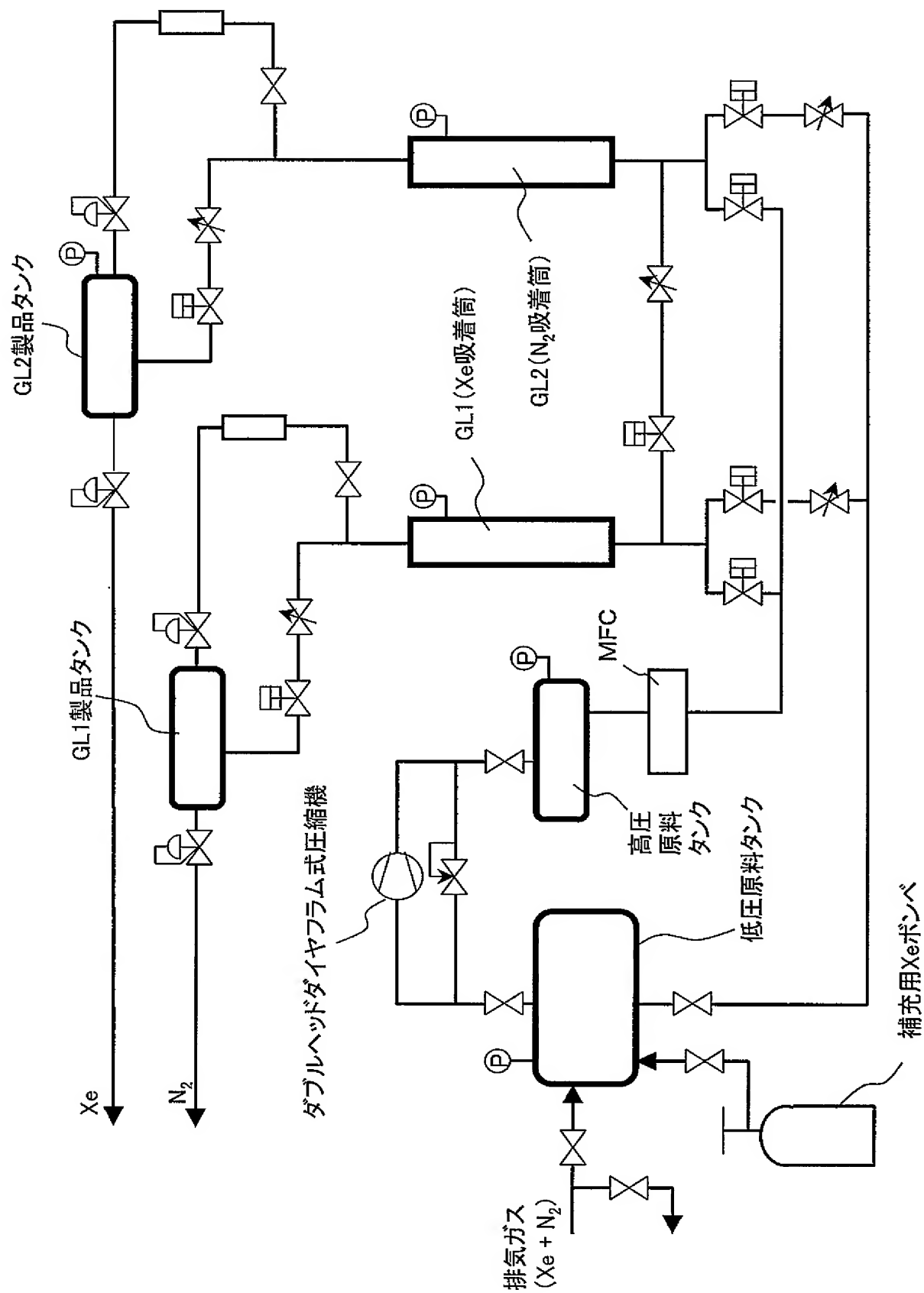
Xe,Krガス回収循環システムを備えた有機膜成膜装置



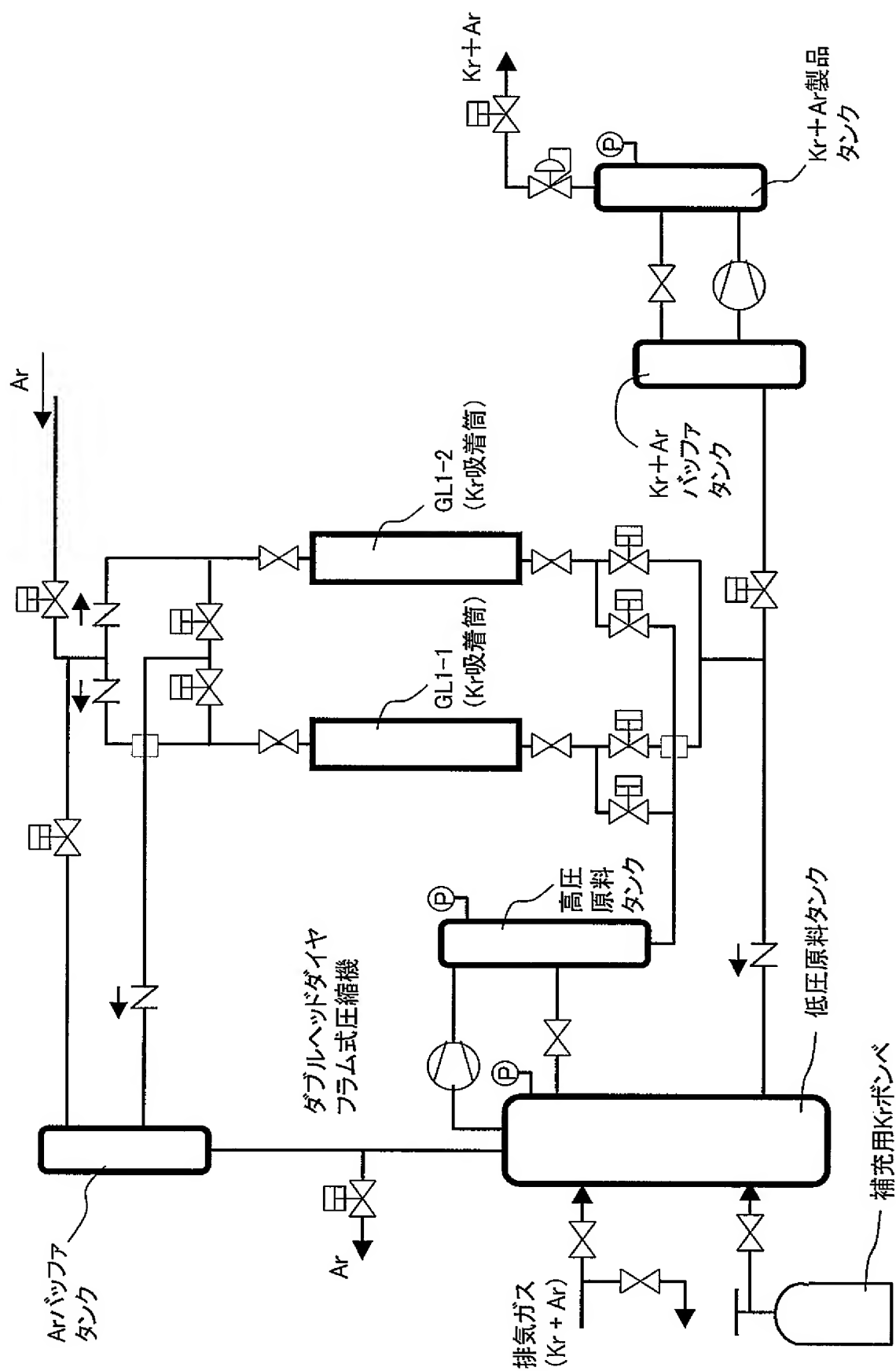
Kr循環供給装置



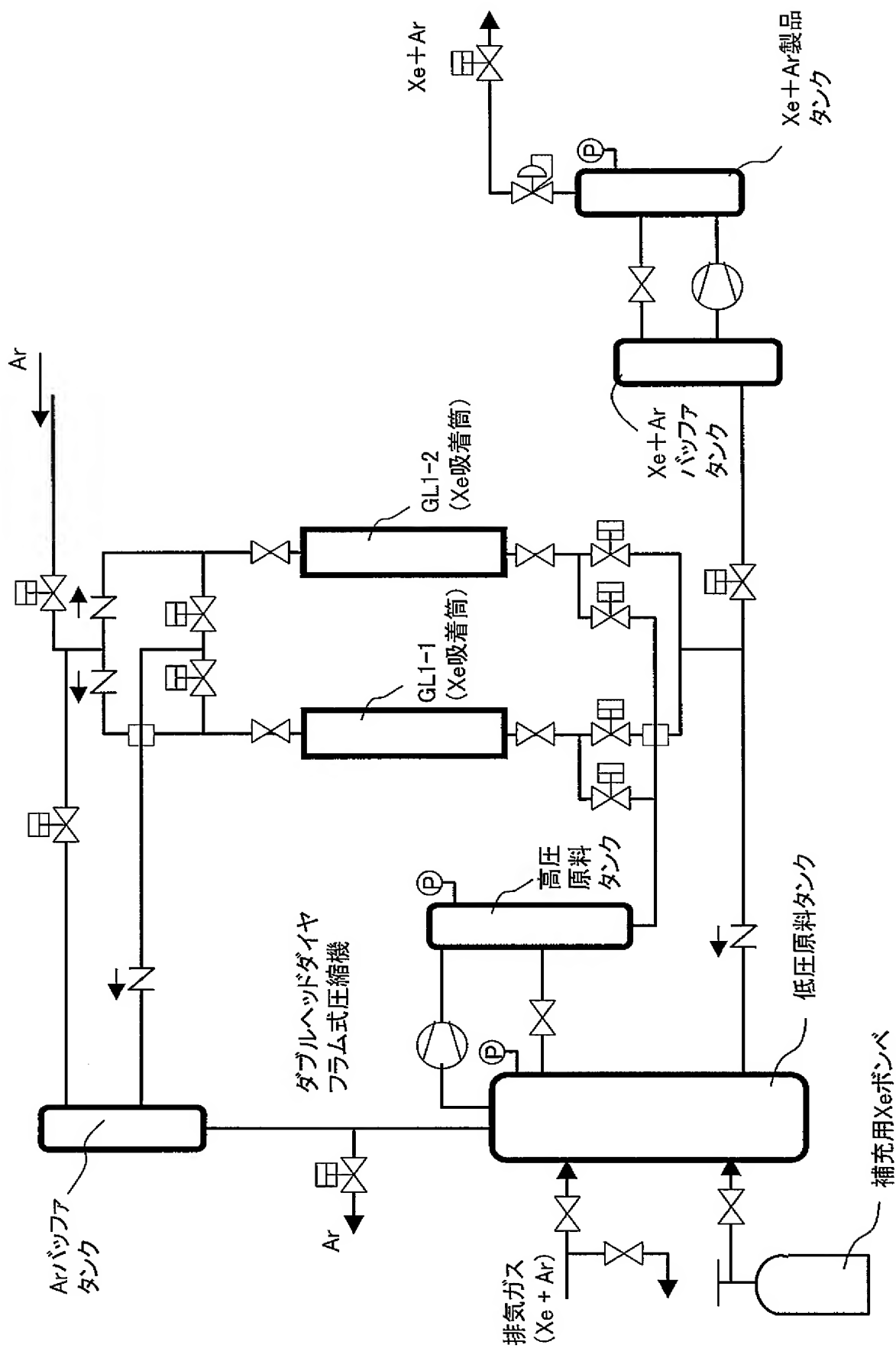
Xe循環供給装置



Ar/Kr循環供給装置



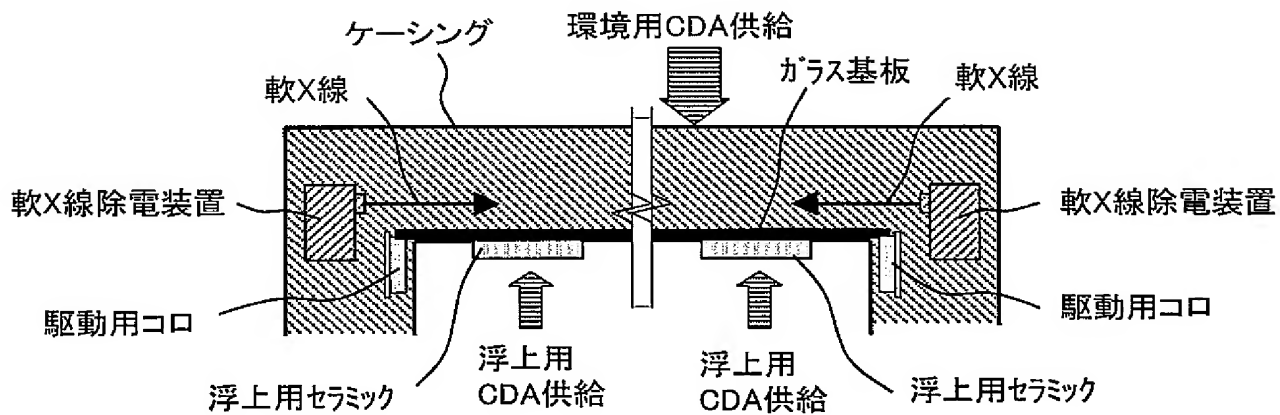
Ar/Xe循環供給装置



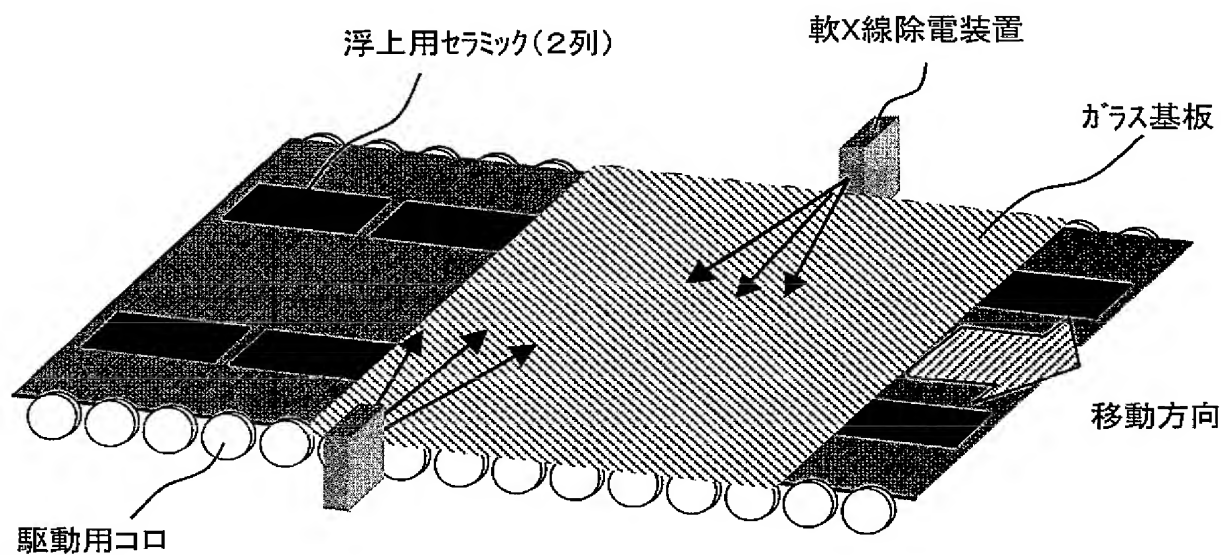


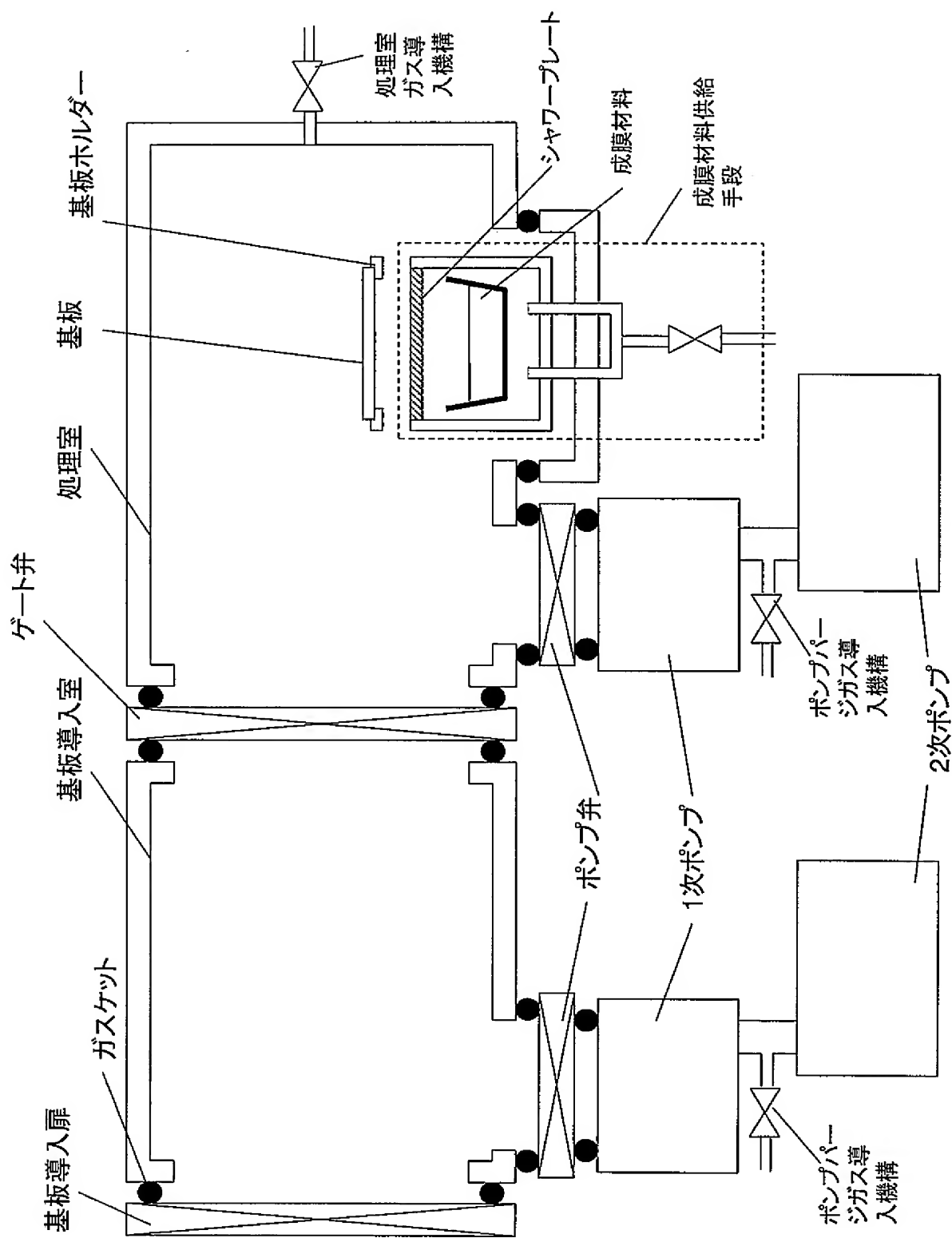
# 気体浮上搬送装置の構成図

(a) 断面構造



(b) 斜視図





成膜装置断面模式図

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成膜速度が早く、均一な成膜を可能にし、原料の無駄を省くことのできる成膜装置および成膜方法を提供する。

【解決手段】 本発明によれば、蒸発した成膜材料を輸送ガスの流れによって基板表面に到達させるため、ガスの流れによって成膜条件を制御することができ、均一な薄膜を大面積の基板に堆積することができる。すなわち、気化した原料を基板へ向けて方向付けすることで成膜速度を上げ、均一な成膜が可能になる。

【選択図】 図 2 6

## 出願人履歴

0 0 0 2 0 5 0 4 1

19900827

新規登録

5 9 1 2 5 4 9 4 7

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

大見 忠弘

0 0 0 2 1 9 9 6 7

20030402

住所変更

5 9 4 1 9 0 1 4 9

東京都港区赤坂五丁目3番6号

東京エレクトロン株式会社